

**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**PANORAMA ATUAL DA PRODUÇÃO
DE BIOETANOL NO BRASIL E NO MUNDO**

**Autor: Pedro Henrique de Sousa Santos
Orientadora: Profª Drª Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes**

Brasília, DF

2020



Pedro Henrique de Sousa Santos

**PANORAMA ATUAL DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL NO
BRASIL E NO MUNDO**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes

**Brasília, DF
2021**



PANORAMA ATUAL DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL NO BRASIL E NO MUNDO

Pedro Henrique de Sousa Santos

Monografia submetida como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 14 de maio de 2021, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profª Drª Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, UnB/FGA

Orientadora

Profª Drª Tallita Karolline Nunes Rocha, UnB/FGA

Membro Convidado

Profª Drª Nizamara Simenremis Pereira, IFB

Membro Convidado

Brasília, DF

2021

Dedico a Deus,
Dono de tudo e todos,
Aos meus pais, Elias e Claudia,
Aos meus irmãos, Fernanda e João
E a minha noiva Maria Isabelle,
Por acreditarem em mim e pelo apoio de todos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado força quando mais necessitava, por ter me dado coragem quando o vigor já não era presente e por ter me dado a vitória no fim da tão difícil jornada. Foram até aqui longos 5 anos de graduação, os quais tive bons e maus momentos, entretanto Deus nunca me desamparou.

Agradeço a minha família, minha base, que sempre acreditou e me apoiou nesse caminho. Agradeço meus pais, Elias e Claudia, por todo amor e carinho que sempre me proporcionaram, sendo exemplo de força e garra, caminhada até aqui não seria possível sem eles ao meu lado. Dedico esse trabalho aos meus irmãos, João Victor e Fernanda por “aguentar” todas minhas reclamações e mal humor durante todo esse período. A minha noiva Isabelle, obrigado por estar ao meu lado nos momentos em que eu mesmo não acreditava em mim, nos momentos que eu achava melhor ficar sozinho e você com todo carinho vinha com seu amor me dar um colo amigo.

Ao longo dessa caminhada Deus colocou pessoas que fizeram com que essa árdua trajetória fosse muito mais tranquila. Agradeço aos meus amigos, Margreicy e Gustavo vulgo Mandruva, que foram essenciais durante toda a graduação. Obrigado pelos estudos que marcávamos no apartamento de vocês, muita das vezes em pleno sábado as 9h da manhã. Mandruva obrigado pelas xícaras de café e aos deliciosos pães de queijo que sempre esteve presente nos nossos estudos. Agradeço ao irmão que fiz na faculdade, Matheus Lucas, uma pessoa que sempre me acompanhou e me apoiou ao longo desta graduação.

A minha orientadora, Prof^a Dr^a. Roseany, só tenho a agradecer por tudo. Desde o momento em que tive aula de Química teórica, sua paciência e atenção com os discentes me chamou atenção. Sou muito grato pela sua orientação ao longo deste trabalho.

À minha banca examinadora, Prof^a Dr^a Tallita e Prof^a Dr^a Nizemara, por terem avaliado meu trabalho e contribuído para o meu crescimento.

Meu obrigado a Universidade de Brasília por ter me proporcionado ótimos momentos ao longo de toda a graduação.

“Se você quer ser bem sucedido precisa de dedicação total, buscar seu último limite e dar o melhor de si mesmo”. (Ayrton Senna)

RESUMO

Observando a crescente demanda global de energia, a constante utilização dos combustíveis de origem fóssil e a permanente contribuição desses ao lançamento de poluentes na atmosfera, torna-se indiscutível a necessidade de investigação e produção dos biocombustíveis. O uso destes faz-se necessário para mitigar problemas, especialmente no que diz respeito a redução de gases nocivos ao meio ambiente. Um biocombustível que tem um grande potencial é o bioetanol, o qual é produzido a partir de matéria-prima renovável, tais como biomassas sacaríneas, amiláceas ou lignocelulósicas. Os Estados Unidos, maior produtor mundial de etanol utiliza o milho como matéria-prima para obter o bioetanol, já no caso do Brasil a cana-de-açúcar é a matéria-prima predominante. A produção de etanol a partir do milho tem se destacado no Brasil, principalmente devido as tecnologias denominadas de usinas *flex* e total *flex*. As usinas *flex* são aquelas que permitem a interação de duas matérias primas na mesma planta industrial para a produção de etanol, por outro lado, as usinas totais *flex* são aquelas que produzem etanol utilizando apenas o milho. Independente da matéria-prima o produto final é exatamente o mesmo, as principais diferenças estão nas etapas iniciais dos processos de produção. Sendo assim, neste trabalho foram identificadas diferentes matérias primas e diferentes processos para obtenção do bioetanol. Com o surgimento da pandemia da Covid 19 a produção nacional e mundial de etanol foi impactada fortemente. Espera-se que ao término da safra de 2020/2021, a produção mundial sofra uma redução de 11,6% quando comparada a safra de 2019/2020, assim atingindo a quantidade aproximada de 144 bilhões de litros. A Agência Internacional de Energia (IAE) afirma que entre os anos de 2023 a 2025 é esperado a marca histórica de produção de 182 bilhões de litros de etanol.

Palavras-chave: Biocombustível, bioetanol, sacaríneas, amiláceas, materiais lignocelulósicos.

ABSTRACT

The need for extensive research on alternative fuel sources has become indispensable when one observes the ever-growing global demand for energy, the increase in the dependence on the use of fossil fuels, and their impact on the air we breathe and the atmosphere. Alternative energy sources have become essential to mitigate problems, especially those concerning reducing greenhouse gas emissions, which are harmful to the environment. Ethanol can potentially be the solution to these issues since it is produced from renewable raw materials, such as saccharine, starch, or lignocellulosic biomass. The United States, the world's largest ethanol producer, uses corn as a raw material to obtain bioethanol, whereas, in Brazil, sugar cane is the predominant raw material. Ethanol production from corn has stood out in Brazil, mainly due to technologies called flex and fully flex plants. Flex plants are those that allow the interaction of two raw materials in the same industrial plant for the production of ethanol, on the other hand, fully flex plants are those that produce ethanol using only corn. Regardless of the raw materials used, the final product is the same. The main differences are in the initial stages of the production process. In this paper, different raw materials and processes for obtaining bioethanol were identified and analyzed. With the emergence of the Covid 19 pandemic, national and global ethanol production was strongly impacted. It is expected that at the end of the 2020/2021 harvest, world production will suffer an 11.6% reduction when compared to the 2019/2020 harvest, thus reaching the approximate amount of 144 billion liters. The International Energy Agency (IAE) states that between the years 2023 to 2025, the historic production mark of 182 billion liters of ethanol is expected.

Keywords: biofuel, bioethanol, saccharines, starchy, lignocellulosic materials.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Fases do Proálcool 1972 – 2005 | 6 |
| Figura 2. Estrutura típica da cana-de-açúcar | 8 |
| Figura 3. Estrutura da Sacarose | 8 |
| Figura 4. Processo de produção do etanol pela cana | 12 |
| Figura 5. Estrutura da biomassa do milho | 17 |
| Figura 6. Diagrama de fluxo do processo via seca para obtenção do etanol de milho | 19 |
| Figura 7. Diagrama de fluxo do processo via úmida para obtenção do etanol de milho | 19 |
| Figura 8. Participação do milho para consumo animal x industrial em 20 anos | 21 |
| Figura 9. Usina de etanol de milho: Flex X Total Flex | 22 |
| Figura 10. Localização das usinas que produzem etanol de milho no Brasil | 22 |
| Figura 11. Diferenças do etanol brasileiro e norte-americano | 24 |
| Figura 12. Estrutura molecular da celulose | 26 |
| Figura 13. Estrutura molecular da hemicelulose | 28 |
| Figura 14. Estrutura molecular da lignina | 28 |
| Figura 15. Fluxograma de produtos originados da lignina | 29 |
| Figura 16. Estrutura simplificada de lignina Kraft com grupo tiol introduzido | 30 |
| Figura 17. Estrutura simplificada de lignossulfonato com grupo sulfonato introduzido e contra-íon | 31 |
| Figura 18. Potenciais aplicações da Lignina | 33 |
| Figura 19. Rotas tecnológicas para produção de etanol | 40 |
| Figura 20. Principais destinos do etanol dos EUA em 2019 | 44 |
| Figura 21. Produção de etanol nos EUA e no Brasil, 2019 e 2020 (bilhões de L) | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Produtividade de biomassa e rendimento de etanol para beterraba, cana-de-açúcar e milho | 20 |
| Tabela 2. Principais componentes da biomassa | 26 |
| Tabela 3. Processos de isolamento/remoção da lignina a partir da biomassa | 31 |
| Tabela 4. Vantagens e desvantagens do uso na indústria | 34 |
| Tabela 5. Características e aplicações para a lignina | 34 |
| Tabela 6. Comparação das diferentes opções para a hidrólise da celulose | 38 |
| Tabela 7. Diferenças entre a Celulose e Hemicelulose | 39 |
| Tabela 8. Produção mundial de etanol (milhões de litros) | 42 |
| Tabela 9. Produção mundial safra 18/19, 19/20 e previsão para 20/21 (milhões de toneladas) | 42 |
| Tabela 10. Produção brasileira de etanol anidro e hidratado | 43 |
| Tabela 11. Consumo Mundial de Etanol Combustível (bilhões de L) | 45 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| Gráfico 1. Produção global do combustível Etanol por países em 2019 | 41 |
| Gráfico 2. Relação (%) entre os médios do etanol hidratado e da gasolina comum no Brasil entre os meses de junho/2016 a junho de 2020 | 43 |
| Gráfico 3. Produção global de biocombustíveis em 2019 e previsão para os próximos anos | 46 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURA

Proálcool – Programa Nacional do Álcool

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

EUA – Estados Unidos da América

HCN – Ácido cianídrico

E2G – Etanol de segunda geração

E1G – Etanol de primeira geração

MLC – Material lignocelulósico

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

GL – Gay Lussac

Usda – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

IAE – Agência Internacional de Energia

UNEM – União Nacional do Etanol de Milho

Sumário

| | |
|---|-------------|
| RESUMO..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| LISTA DE FIGURAS | vi |
| LISTA DE TABELAS | vii |
| LISTA DE GRÁFICOS | viii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 4 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 3. MARCO HISTÓRICO | 5 |
| 4. Etanol obtido a partir de fontes sacarídeas e amiláceas | 7 |
| 4.1. O etanol de cana-de-açúcar | 7 |
| 4.2. O etanol da beterraba..... | 12 |
| 4.3. O etanol de mandioca..... | 14 |
| 4.4. O etanol de milho | 16 |
| 5. Usinas de milho no Brasil | 21 |
| 6. Etanol obtido a partir de biomassa lignocelulósica | 25 |
| 6.1 Celulose | 26 |
| 6.2 Hemicelulose | 27 |
| 6.3 Lignina | 28 |
| 6.4 Principais processos de extração da lignina | 30 |
| 6.5 Aplicações da Lignina | 32 |
| 7. Produção Bioetanol a partir da biomassa lignocelulósica | 35 |
| I) Pré-tratamentos | 35 |
| II) Hidrólise: ácida e enzimática | 36 |
| III) Fermentação..... | 40 |
| 8. Produção mundial e nacional de etanol | 41 |
| 9. Impacto da Covid 19 na produção mundial e nacional de etanol..... | 45 |
| 10. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 47 |
| 11. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO..... | 49 |

1. INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos a sociedade tem se preocupado com o suprimento de energia nas gerações futuras, visto que as principais fontes de energia utilizadas atualmente advêm de recursos naturais, os quais tem sua escassez tornando-se cada vez mais iminente. Outro ponto preocupante é o uso demasiado de combustíveis fósseis para geração de energia, com destaque para o petróleo que é considerado a principal fonte de energia utilizada no mundo. Cientistas vem alertando os países ao redor do mundo sobre os fenômenos do aquecimento global desde a década de 1980, manifestando que as ações do homem têm contribuído para o aumento da temperatura na Terra ano após ano [1, 2].

Devido à crescente preocupação ambiental, em 1997, durante a Terceira Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas foi criado o Protocolo de Kyoto com o objetivo de reduzir a concentração dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera, atraindo a atenção de todos em relação as fontes alternativas de energia [3]. Neste seguimento, embora as diversas fontes existentes não possam substituir completamente o uso de petróleo e afins, podem cooperar para reduzir a dependência destas fontes não renováveis. Dentre essas fontes podemos citar os biocombustíveis, mais especificamente, o bietanol como combustível para veículos [2].

Os primeiros estudos sobre o etanol no Brasil começaram na década de 1920, entretanto somente a partir do Programa Nacional do Alcool (Proálcool) em 1975, o etanol começou a ter incentivos para o aumento da sua produção e subsequentemente ser utilizado como combustível [4]. O bioetanol pode seguir rotas biológicas, podendo ser produzido com qualquer biomassa que contenha quantidades consideráveis de amido ou açúcares, e por meio de rotas tecnológicas, o qual faz uso da celulose [5].

O Brasil é considerado um dos maiores produtores de bioetanol ficando atrás apenas dos Estados Unidos (EUA). No Brasil a principal matéria-prima utilizada para produção do bioetanol é a cana-de-açúcar devido a cultura desta matéria-prima se adaptar muito bem em climas tropicais e subtropicais, já o maior produtor mundial, diferente do Brasil, utiliza como principal matéria-prima o milho. Apesar do Brasil

apresentar uma sólida produção de bioetanol a partir da sacarose de cana-de-açúcar, a busca por fontes alternativas pode se apresentar de maneira interessante, ainda mais quando essas novas fontes alternativas possam ser associadas as usinas já existentes no país [2]. Ao longo deste trabalho serão apresentadas algumas matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de bioetanol, sendo elas a cana-de-açúcar, a beterraba, o milho, a mandioca e matéria lignocelulósica.

O milho tem cada vez mais se firmado como uma das matérias-primas para a produção de etanol no Brasil. Atualmente existem 11 usinas que utilizam o milho para a produção do biocombustível. Essas usinas funcionam com dois tipos de tecnologias para a produção de etanol, sendo as usinas *flex* e as usinas total *flex*. Na maioria das usinas existentes no país, a tecnologia utilizada é a de usinas *flex*. Esse nome é dado as usinas que funcionam permitindo a interação entre a cana e o milho na mesma planta industrial. As outras usinas utilizam a tecnologia chamada de total *flex*, onde a produção do etanol utiliza como matéria-prima o milho ao longo de todo o ano. Um dos pontos determinantes a ser observado com relação a qual tipo de tecnologia aderir é o preço da saca de milho, o qual até R\$ 32 é vantajoso a tecnologia de usinas *flex* e até R\$ 60 é vantajoso a tecnologia total *flex* [6].

O Brasil devido ao seu extenso espaço territorial aliado a boas condições climáticas se beneficia para a produção de biomassas em grandes quantidades. Com isso, a conversão de biocombustíveis de segunda geração tem ganhado espaço no plantel nacional para a produção de combustíveis renováveis. A biomassa lignocelulósica é composta da celulose, hemicelulose e a lignina. A lignina é um dos materiais com maior presença no reino vegetal, consequentemente devido a sua grande quantidade, busca-se realizar a sua extração para aplicações em diversas áreas [7].

Em 2020 a população mundial foi acometida com a pandemia da Covid 19, a qual impactou a produção mundial de etanol. Ao término da safra de 2020/2021 é esperada uma redução significativa em comparação a produção verificada em 2019/2020. Porém dados otimistas da Agência Internacional de Energia (IAE) afirmam que após o período de pandemia se o crescimento produtivo retornar ao período pré-pandemia, entre os anos de 2023, a, 2025 a produção mundial de etanol atingirá a marca recorde de 182 bilhões de litros [8].

Por fim, o bioetanol apresenta uma relevância ambiental, pois além de ser produzido com base em matérias primas renováveis, reduz a emissão de gases causadores do efeito estufa e ainda reduz a dependência de combustíveis fósseis.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar uma revisão teórica sobre a produção atual de bioetanol no Brasil e no mundo por diversas fontes e processos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar um levantamento bibliográfico que contemple todos os aspectos relacionados à produção de bioetanol;
- Fazer uma triagem do material que trata especificamente dos artigos com os tópicos de interesse;
- Trazer ao trabalho as informações mais importantes tratadas nos artigos e livros pesquisados;
- Compilar dados da produção de etanol a partir das principais biomassas utilizadas no presente.

3. MARCO HISTÓRICO

O etanol combustível vem sendo utilizado no Brasil desde o ano de 1920, entretanto, teve sua ascensão no país na década de 1970, período em que foi lançado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) [1]. Esse programa teve incentivo devido ao primeiro choque do petróleo que ocorreu em 1973 por conta da guerra que ocorria no Oriente Médio, e posteriormente ao segundo choque em 1979 [4].

O fator principal para o primeiro choque do petróleo foi o embargo dos países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). O preço do petróleo que era de 1,9 dólar/barril em 1972 passou a ser 11,2 dólares/barril em 1974 [9].

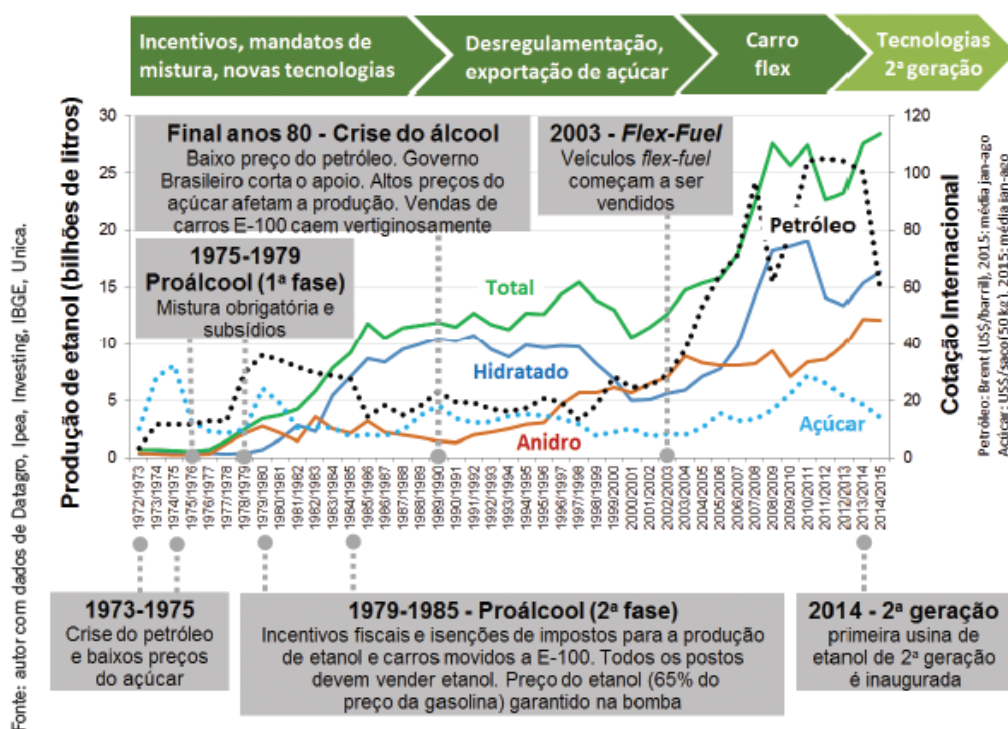
O Brasil nesse período produzia menos de 20% do petróleo consumido, com a alta do preço desse insumo os países que detinham uma certa dependência em importar o petróleo se viram em uma situação de insegurança. Com isso o Brasil adquiriu uma dívida externa decorrente das altas taxas de importação do petróleo e, portanto o país começou a buscar fontes alternativas para enfrentar essa adversidade [10].

Nesse mesmo período o setor açucareiro atravessava momentos difíceis, devido ao baixo preço do açúcar no mercado internacional. Os empresários observando essa situação alarmante do preço do açúcar e do elevado valor do barril de petróleo, começaram a se interessar pela produção do etanol combustível [9].

Neste cenário o Proálcool foi criado em 1975 com o objetivo de disseminar a produção de álcool anidro, onde o mesmo tinha como principal função, ser utilizado como combustível incorporado à gasolina. A ideia do governo federal era substituir em parte o combustível derivado do petróleo, desta maneira diminuindo sua necessidade de importar uma certa quantidade de petróleo [11].

Em pouco tempo do Proálcool, foi visível o impacto na produção de álcool, que aumentou de 600 milhões de litros por ano em 1975-1976 para 3,4 bilhões de litros por ano em 1979-1980 [9]. O Proálcool destacou-se em quatro fases, conforme pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1. Fases do Proálcool 1972 – 2005 [9].



A primeira ocorreu entre 1975 a 1979, onde deu-se estímulo para o aumento da produção de álcool anidro para ser utilizado como combustível misturado à gasolina. Nessa etapa, o trabalho principal ficou a cargo das destilarias anexas. Essa primeira fase também ficou marcada pelo surgimento dos primeiros carros fabricados a serem movidos de modo exclusivo a álcool em 1978 [4].

A segunda fase foi motivada pelo segundo choque do petróleo entre 1979 e 1985, decorrente da Guerra do Golfo Pérsico entre os países do Irã e Iraque. Nesse período os preços do petróleo sofreram uma alta no mercado, passando de 12,9 dólares/barril em 1978 para 30,5 dólares/barril em 1980 levando o governo a aderir medidas para que o etanol começasse a ser utilizado de fato como combustível alternativo e não apenas ser utilizado como um complemento [9]. Essa fase ficou marcada pela inserção das destilarias autônomas, nome esse referente as destilarias com dedicação exclusiva na produção de etanol. Esse é classificado como o ápice do programa, onde ocorreram incentivos públicos fiscais e financeiros, abrangendo tanto os produtores como os consumidores. Em 1989, ocorreu a falta de álcool hidratado nos postos de combustíveis [4]. Devido à crise econômica que ocorreu nos anos 1980 e o controle dos preços para segurar a inflação, ocorreu uma redução de recursos

públicos onde o mesmo subsidiava os programas de estímulo energéticos no país, reduzindo a produção interna [9].

A terceira fase durou até 1999/2000, quando ocorreu a crise de superprodução de etanol. Nessa fase ocorreu uma queda nos preços do petróleo no mercado internacional, o que gerou uma queda da demanda de etanol visto que os derivados do petróleo se tornaram atrativos novamente. Nesse período o consumo principal foi do anidro, devido a demanda de gasolina e também pela manutenção dos veículos movidos a álcool [4].

A quarta fase teve início no ano 2000, marcada por uma expansão territorial para o plantio de cana-de-açúcar, com o objetivo de oferecer em grande escala o combustível alternativo etanol. No ano de 2001, o mercado de etanol no país passou a ser desregulamentado permitindo a livre concorrência entre os produtores [1]. As decisões atuais não são mais controladas pelo governo, hoje são as iniciativas privadas que tomam as decisões. O etanol ganhou força em 2002, devido uma alta nos preços do petróleo, gerando um aumento no seu combustível derivado. Observando esse mercado, as montadoras de automóveis começaram a trabalhar no desenvolvimento do motor *flex fuel*, onde o veículo é movido a álcool, gasolina ou até mesmo uma mistura entre os dois combustíveis. Essa tecnologia trouxe a opção ao proprietário do veículo em escolher qual combustível utilizar, observando o preço de ambos logo quebrando a total dependência da utilização de derivados de combustíveis fósseis [1, 4, 12].

No começo dos anos 1980 a produção de veículos fabricados nacionalmente movidos a álcool atingiu aproximadamente 30%. Nos anos seguintes esse percentual cresceu anualmente até atingir seu pico em 1986, quando 96% dos veículos nacionais eram movidos a etanol hidratado [11].

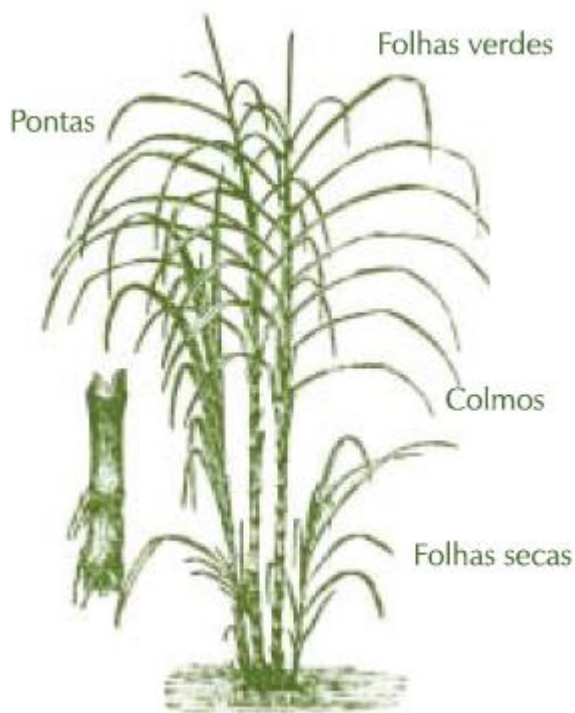
4. Etanol obtido a partir de fontes sacarídeas e amiláceas

4.1. O etanol de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta de cultura semi-perene, alusivo à família das gramíneas e ao gênero *Saccharum*. A sacarose utilizada para a produção de etanol se encontra nos colmos, localizado na parte aérea da planta, como pode ser

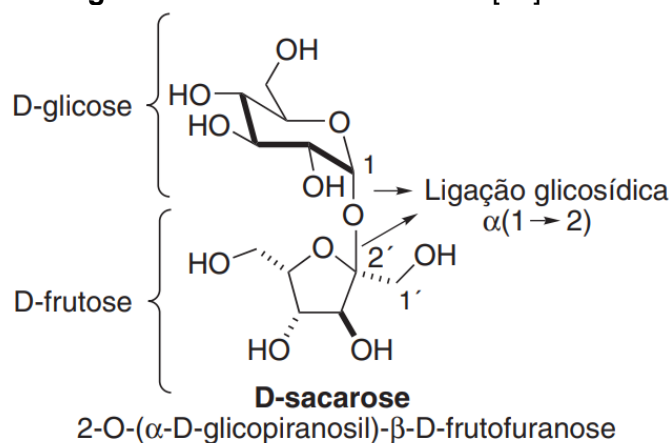
observado na Figura 2, onde também se concentram as pontas e folhas, que formam a palha da cana [5, 13].

Figura 2. Estrutura típica da cana-de-açúcar [5, adaptado].



A sacarose (Figura 3) é considerada o carboidrato de menor massa molecular com maior abundância. Sua estrutura é composta por dois monossacarídeos, D-frutose e D-glicose, onde os mesmos estão ligados por intermédio de seus carbonos anoméricos sendo assim considerado um dissacarídeo [14].

Figura 3. Estrutura da Sacarose [14].



A sacarose é encontrada naturalmente em numerosos vegetais, exemplo do pêssego (7%), abricó (5,8%), beterraba (6,1%), cenoura (4,2%) e melão (5,7%). A cana-de-açúcar obtém entre 14% a 24% de sacarose, sendo assim utilizada para extração em escala comercial [15]. Para a obtenção da sacarose por intermédio da cana-de-açúcar, é necessário realizar uma série de operações para conseguir o açúcar no final do processo. De forma simplificada as etapas são: lavagem da cana para retirada de qualquer tipo de impureza; extração do caldo, podendo ser realizada por moagem ou difusão; purificação do caldo; clarificação do caldo; evaporação do caldo; cozimento; cristalização da sacarose; centrifugação e secagem [16].

O Brasil se destaca mundialmente pela produção de cana-de-açúcar, entre os anos de 2006 e 2007 obteve uma área plantada de aproximadamente 7 milhões de hectares o que correspondeu a 42% do total produzido mundialmente naquele período. Esse percentual positivo é um reflexo direto das condições climáticas presentes no país, assim favorecendo o cultivo da cana. O cultivo ideal da cana é aquele que apresenta duas estações bem definidas e distintas: uma quente e úmida, o que permite a germinação, a formação de brotos e o desenvolvimento vegetativo, e uma estação fria e seca, permitindo a maturação e o acúmulo da sacarose nos colmos. Tradicionalmente a colheita no Brasil era realizada de forma manual, onde o canavial era queimado antes do corte. Este cenário vem mudando, devido às restrições ambientais, assim transformando esse trabalho manual em mecanizado e sem queima no canavial. Com essa mudança em relação ao tipo de colheita, obtém-se alguns ganhos em quantidade de produtividade, redução de acidentes e uma redução dos impactos ambientais oriundos da queima do canavial [5].

A cana-de-açúcar é uma planta em que seu ciclo produtivo depende diretamente do clima e cultura local. As condições citadas anteriormente fazem com que o Brasil, em geral, possua um ciclo de seis anos, nesse período são realizados 5 cortes ao longo do seu ciclo produtivo [5].

Antecedendo o plantio, o solo é demasiadamente preparado para receber os fertilizantes ricos em fósforo e as sementes que são distribuídas no solo. Após um período de 12 a 18 meses, a cana-de-açúcar está pronta para receber o primeiro corte. Quando a colheita é realizada manualmente, é comum queimar a cana nessa etapa para facilitar sua retirada. Após o corte, a cana é carregada nos caminhões para serem encaminhadas a planta industrial [17]. Quando obtém uma logística organizada para as operações de uma colheita rápida, carregamento e transporte adequado, é possível

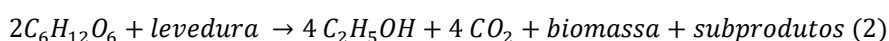
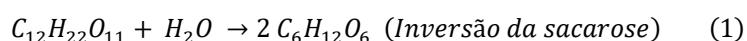
reduzir os custos e evitar perdas de sacarose [5]. Posteriormente a primeira colheita, todo o processo é realizado novamente, exceto os tratamentos intensivos que são realizados no solo [17].

Quando a cana chega na usina, normalmente, é lavada para a eliminação de impurezas e depois é conduzida para o sistema de preparo e extração do caldo. No Brasil esse processo, na maioria das vezes, é realizado em moendas, que são máquinas compostas de rolos montados em conjuntos de quatro a sete ternos de moenda com o objetivo principal de extrair a maior quantidade de sacarose da cana e também com o intuito de separar o bagaço, com baixas taxas de umidade, onde o mesmo é utilizado como combustível nas caldeiras das usinas, gerando eletricidade para que o processo seja auto suficiente. Em algumas usinas também são utilizadas a extração por difusão, onde a cana passa por inúmeras lavagens com água aquecida, fazendo com que os açúcares cedam por lixiviação, e por fim, a cana passa por um processo de secagem do bagaço [5].

Em resumo, o caldo da cana é novamente peneirado, com a finalidade de retirar impurezas mais densas para facilitar as etapas de decantação e filtração. Depois é submetido a tratamento por produtos químicos a fim de coagulação dos colóides, floculação e precipitação das impurezas restantes, que são descartadas pelo processo de decantação [5, 18]. Para aumentar a concentração de açúcar no suco, o mesmo passa pela etapa de evaporação e subsequentemente é aquecido para que ocorra a cristalização da sacarose. Nesse processo a sacarose disponível na cana não é totalmente cristalizada, assim, fazendo com que a solução residual rica em açúcar, comumente denominada de mel, retorne aos processos anteriores com o objetivo de recuperar uma maior quantidade de açúcar. Após esse retorno do mel aos processos anteriores, o mel final é chamado de melaço, que contém elevado teor de açúcares como glicose e frutose. Esse melaço pode ainda ser utilizado quando o processo de produção do bioetanol for por intermédio de fermentação [5, 17].

A fermentação para a produção de bioetanol de cana-de-açúcar pode ocorrer de duas maneiras distintas, sendo uma de maneira direta do caldo da cana e outra da mistura de caldo e melaço, esse último sendo o mais realizado no Brasil [5]. Antecedendo o processo de fermentação, o mosto é aquecido até uma temperatura entre 103° C e 105°C com o objetivo de diminuir a presença de microrganismos contaminantes. Posteriormente o caldo de cana é alocado em tanques em um período entre 3 a 4 horas para que ocorra o processo de decantação, assim obtendo um caldo

mais limpo [13, e apud 29 do próprio artigo]. A próxima etapa é resfriar o mosto por meio de trocadores de calor, até que atinja uma temperatura de aproximadamente 30°C. O mosto então é direcionado para que seja fermentado por um período de 8 a 12 horas, originando ao final o vinho que é um mosto fermentado com uma concentração de 7% a 10% de álcool [5]. No processo de fermentação ocorre a transformação dos açúcares em etanol por intermédio da adição de levedura [17, e apud 38 do próprio artigo]. Primeiro a sacarose é hidrolisada pela levedura e depois fermentada em etanol conforme mostrado na reação simplificada de Gay Lussac (Equações 1 e 2) [13].



A inversão da sacarose provoca a quebra da mesma em dois açúcares, os quais formam a sua molécula, sendo, a glicose e a frutose. Durante a realização deste processo, o plano de luz polarizada, que incide sobre a sacarose desvia-se para a direita e para a esquerda [19].

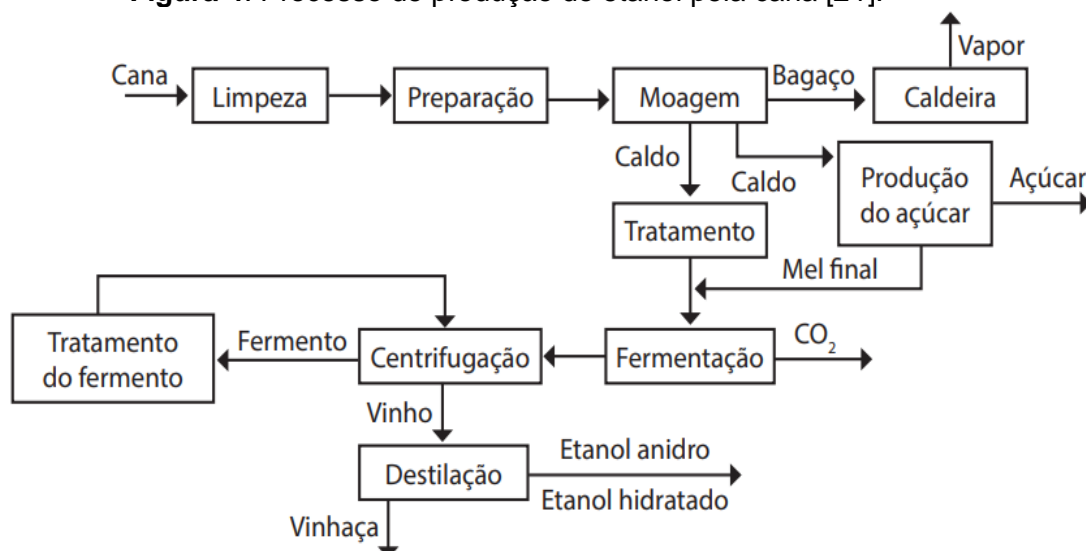
No Brasil o processo mais utilizado para realizar a fermentação é o Melle-Boinot, o qual tem como intuito a recuperação das leveduras presentes no vinho por meio de centrifugação. Esse processo de recuperação das leveduras é necessário para que após o tratamento, o mesmo seja utilizado novamente, já o vinho é direcionado para as colunas de destilação [5].

No processo de destilação o vinho é separado do etanol com base nos diferentes pontos de ebulição de ambos. O álcool é separado do vinho fermentado por meio de duas fases, onde na primeira é a flegma que consiste em uma mistura impura de água e álcool, em vapores com 40° a 50° Gay Lussac (GL). A segunda fase é a vinhaça, que se trata de um resíduo aquoso de destilação do vinho. No fim, após um processo intensivo de destilação se dá início ao processo de retificação esse processo é realizado com o objetivo de retirar as impurezas do álcool (álcoois superiores, ésteres, ácidos e outros), possibilitando que a flegma seja concentrada até alcançar um grau alcoólico de 96 °GL, resultando em um etanol hidratado, o qual pode ser utilizado como combustível veicular [5, 20].

Após essas etapas o bioetanol pode ser estocado como produto final ou encaminhado para a coluna de desidratação com o objetivo de produzir o etanol

anidro. Para atingir um nível mais elevado de °GL e assim produzir etanol anidro, é realizado uma adição de ciclohexano na coluna de desidratação, onde é possível atingir o patamar de 99,7 °GL [17, e apud 38 do próprio artigo]. A Figura 4 mostra resumidamente as etapas do processo de produção de etanol pela cana-de-açúcar.

Figura 4. Processo de produção do etanol pela cana [21].



4.2. O etanol da beterraba

A beterraba é uma hortaliça nativa de três continentes sendo o europeu, asiático e africano. No Brasil seu cultivo se concentra nas regiões Sul e Sudeste com destaque para os estados de São Paulo e Minas Gerais. Seu cultivo é adepto de climas amenos com temperatura entre 15°C e 18°C, podendo suportar variações de temperatura de 4°C a 24°C [22]. A Europa se destaca na produção dessa hortaliça, devido a sua cultura de se desenvolver em climas temperados. No ano de 2005 dentre os dez maiores produtores de beterraba, nove eram países europeus com destaque para a França e Alemanha com uma produção de 29 toneladas (t) e 25 t nesta ordem [23].

Para se obter uma boa produção de beterraba, o solo e o clima precisam ser adequados para o seu cultivo, assim antes de dar início ao plantio, é recomendável realizar uma análise prévia do solo para que evitem gastos desnecessários ou até mesmo gastos insuficientes para uma boa produção [23].

O processo de colheita é realizado no outono e no inverno por meio de colhedeiras mecânicas que realizam o corte da coroa de folhas e retiram a raiz da beterraba do solo. Essa função de realizar o corte da coroa não é realizada nas colhedeiras antigas, nesse caso é necessário ocorrer uma passagem inicial com um

cortador. A hortalíça por ter uma cultura rotacional, necessita de uma área quatro vezes maior quando comparado a cultura do plantio de cana-de-açúcar, conseqüentemente, as fábricas são localizadas em áreas distantes da zona de plantio. Após o processo de transporte até a fábrica, as beterrabas são previamente preparadas para começar o processo de extração da sacarose, assim as hortalíças passam por um processo de lavagem com o objetivo de retirar a terra ainda presente [23].

Com o processo de lavagem concluído, ocorre o corte das beterrabas em pedaços fatiados para assim aumentar a área de contato e facilitar a extração da sacarose nas etapas seguintes. Posteriormente os pedaços fatiados são encaminhados para um difusor, onde a beterraba e a água quente ficam circulando dentro de um tanque e o açúcar acaba cedendo. Ao término dessa etapa o líquido que sai do difusor contém um percentual em torno de 16% de sólidos solúveis, assim, tornando seus próximos processos para obtenção do bietanol análogos aos processos utilizados com o caldo da cana [5].

Após passar pelo difusor, o líquido extraído da beterraba é submetido ao processo de evaporação com o intuito de aumentar a concentração em açúcar e formar o xarope. As etapas seguintes são a fermentação e a centrifugação, onde após esse último processo ocorre o surgimento de dois produtos sendo um na fase líquida (etanol) e o outro sendo as leveduras utilizadas no processo de fermentação [24].

No processo de produção de etanol a partir da beterraba, algumas etapas se destacam quando observado o seu consumo energético, sendo eles: extração de açúcar em palitos pequenos (difusão), concentração de suco de açúcar por evaporação, processo de destilação do etanol e secagem da polpa de beterraba [25]. Dentre os processos citados anteriormente, o processo de destilação representa um valor percentual entre 21% e 24% da quantidade de energia no processo total de produção, já no processo industrial o percentual de energia gasta aproxima-se de 29% [24].

A beterraba possui algumas vantagens quando comparada a outras culturas utilizadas na obtenção de bioetanol, uma delas é a quantidade produzida de etanol por hectare de terreno agrícola, aproximadamente 70 toneladas/hectare (t/ha), assim observa-se que dentre as principais fontes de bioetanol como o milho e a cana-de-açúcar, a beterraba possui o segundo maior rendimento de etanol por hectare, ficando atrás apenas da cana de açúcar. Outro ponto de vantagem dessa hortalíça é a

utilização de produtos secundários que são obtidos ao longo de todo o processo, um desses produtos é a polpa de beterraba prensada em pelete e enriquecida com o melaço. As peletes são bastante utilizadas como forragem para o gado suíno, bovino e equino devido ao seu conteúdo proteico. Outro produto secundário que pode ser utilizado comercialmente é o melaço, que pode ser destinado para a fabricação de bebidas alcoólicas e também serem utilizadas como substrato de produção de pão. A beterraba pode ser considerada uma opção para ser utilizada na produção de etanol, uma das justificativas é a alta concentração de açúcares que fica em torno de 15%, assim, tornando possível obter 100L de álcool a partir de 1 tonelada de beterraba [24].

A beterraba necessita ser plantada todos os anos, enquanto os canaviais necessitam serem renovados aproximadamente a cada 6 anos, com isso a beterraba é uma cultura pouco utilizado para a produção de bioetanol. O etanol da beterraba é bastante utilizado na Europa onde sua safra dura menos de um trimestre, na contramão, a safra de cana se estende por 9 meses. Outra vantagem da cana-de-açúcar ser predominante como fonte para produção de bioetanol, é o fato de que o bagaço da cana é utilizado nas usinas no Brasil para geração de eletricidade, assim sendo autossuficientes em energia. Já as usinas de beterraba, localizadas na Europa, de modo geral utilizam carvão mineral, gás ou óleo diesel para geração de energia na usina, o que torna o açúcar e etanol advindos dessa fonte, mais cara quanto comparada a cana-de-açúcar [24].

4.3. O etanol de mandioca

A cultura da mandioca (*Manihot esculenta*) faz parte do conhecimento do ser humano a aproximadamente 9 mil anos, desde os povos pré-colombianos. Seu cultivo normalmente ocorre em climas tropicais e subtropicais, presente em aproximadamente 100 países, desenvolvendo-se com eficácia quando exposta ao sol. A mandioca pode ser classificada de acordo com a toxidade da sua raiz, sendo comumente chamada de “braba” a que possui uma alta concentração e gosto amargo, sendo considerada imprópria para consumo em mesa, sendo amplamente utilizada para a transformação em seus derivados como a farinha e a fécula. A outra é a “mansa” a qual é própria para o consumo do ser humano, essa também é conhecida pelo nome de macaxeira e aipim [26].

Naturalmente a mandioca possui compostos cianogênicos, os quais estão presentes na forma de glicosídeos cianogênicos. A ingestão em altas doses de ácido cianídrico (HCN) pode causar danos à saúde. A mandioca considerada braba possui em suas raízes uma quantidade acima de 100 mg de HCN/Kg de raiz fresca sem casca, já a mandioca mansa possui menos de 50 mg de HCN/Kg de raiz fresca sem casca. Estudos apontam que doses letais de HCN são em volta de 10 mg por kg de peso vivo [27].

No Brasil a produção de mandioca se destaca nas regiões Norte e Nordeste, sendo amplamente utilizada para a alimentação humana e animal. Os dois derivados da mandioca são a farinha e a fécula. Existem três tipos de farinha sendo elas a farinha seca, d'água e mista. A fécula trata-se de um pó branco inodoro e insípido, que pode ser utilizado para dar consistência em alimentos como molhos, sopas, pudins e sorvete. Essa planta tuberosa possui raízes que são ricas em carboidratos, tornando-as uma importante fonte de energia. O amido contido na mandioca pode ser utilizado para a fabricação de alimentos, produtos farmacêuticos, produção de madeira compensada, papel e bioetanol. Na última década os rendimentos globais médios aumentaram aproximadamente em 1,8% ao ano, alcançando 12,8 toneladas por hectare, fato esse devido a uma melhor gestão do solo e contenção de pragas e doenças [28]. Após a colheita ser realizada, as raízes rapidamente necessitam ser encaminhadas para sua finalidade devido ao rápido processo de deterioração que se inicia em um período de 48 horas após a colheita das raízes [28].

A mandioca foi utilizada como matéria-prima para a obtenção do etanol durante a primeira fase do Proálcool nos anos 70, porém seu preço elevado comparado ao bioetanol de cana-de-açúcar, fez com essa planta não obtivesse êxito. É uma planta originária do Brasil, porém sendo cultivada em regiões tropicais da África e Ásia. Na Tailândia e na China, a mandioca é utilizada para exportação de tapioca e fabricação de bioetanol para serem utilizadas nas bebidas [5].

A mandioca é uma planta perene onde tem início do armazenamento de amido nas suas raízes após um intervalo entre 40 a 60 dias após seu plantio, continuando assim durante seu cultivo se houver condições adequadas para sua fotossíntese. Seu potencial máximo em condições ótimas, por intermédio de modelos matemáticos de crescimento, preveem a possibilidade de atingir até 90 t/ha/ano de raízes ou 30 t/ha/ano de matéria seca. Sua colheita se estende ao longo de todo o ano, entretanto no verão ocorre uma diminuição do seu teor de amido [29].

O Brasil possui uma cultura bastante sólida da cana-de-açúcar como matéria-prima para a obtenção do etanol, porém culturas diferentes como no caso da mandioca, podem ser utilizadas em períodos de entressafra da cana e até mesmo em locais onde a cultura da cana não obtém êxito [30, 31].

O processo de produção do Bioetanol de mandioca é parecido ao processamento da cana, apresentando divergências no preparo da matéria-prima e no processo de fermentação. As plantas amiláceas diferentes das sacaríneas não possuem açúcar e sim amido. Com isso antecedendo a fermentação é necessário realizar a conversão do amido em açúcares por meio do processo de cozimento e sacarificação com a utilização de enzimas [18].

Para que se dê início a produção do Bioetanol, as raízes de mandioca precisam de um tratamento prévio onde são descascadas, lavadas e moídas, para que assim sejam conduzidas ao processo de cozimento e, posteriormente, aos tanques para sacarificação do amido. O índice de produtividade industrial é semelhante ao do milho, onde uma tonelada de mandioca *in natura*, com aproximadamente 25% de amido, produz 170 litros de bioetanol [5].

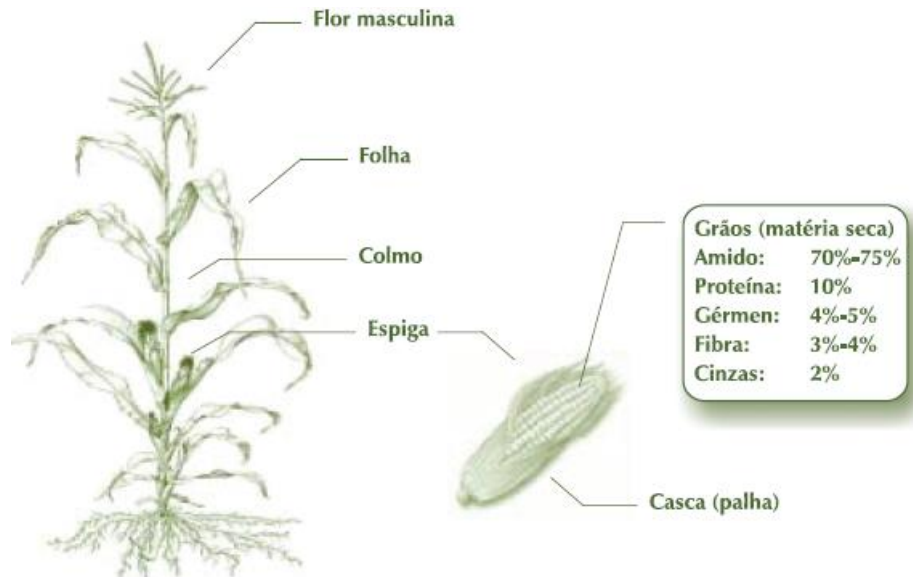
A mandioca é uma planta que após os anos 70 teve poucos estudos técnico-científicos quando comparada a outras espécies de plantas. O Brasil é o maior possessor de recursos genéticos de mandioca no globo terrestre. Devido à grande utilização da mandioca para a produção de farinha, o Brasil possui um bom conhecimento técnico sobre essa espécie, o que pode ser um facilitador para a utilização dessa planta para a produção de energia [29].

4.4. O etanol de milho

Semelhante a cana-de-açúcar, o milho (*Zea mays spp.*) é uma planta (Figura 5) pertencente à família das gramíneas, é originário da região andina da América Central sendo cultivado atualmente em cinco continentes. Esse cereal constitui-se em um importante componente alimentício para o ser humano e animais [5]. O milho contém amido que após processos químicos, é transformado em açúcar, assim sendo classificado como uma ótima matéria-prima para ser utilizado na fermentação do etanol [32].

Escavações realizadas na região sudeste do México indicam que o milho surgiu de uma domesticação localizada no sul do país, cerca de 9.000 anos atrás, espalhando-se para a América posteriormente [33].

Figura 5. Estrutura da biomassa do milho [5].



Na produção de bioetanol utilizando a biomassa do milho como matéria-prima, os Estados Unidos da América (EUA) se destacam. Do total de milho produzido pelo país, aproximadamente 43% é destinado a produção de etanol. No ano de 2012 os EUA produziram 50 bilhões de litros de etanol. O Brasil nesse mesmo período produziu 23 bilhões de litros de etanol oriundos da cana-de-açúcar [34]. No país norte americano a produção se dá principalmente na região denominada de Cinturão do Milho, com notoriedade para os estados de Iowa e Illinois [5]. Iowa se destaca entre os estados americanos como sendo o maior produtor de milho, onde possui 41 usinas de etanol em operação, com uma produção de 14 bilhões de litros de bioetanol por ano [34].

No hemisfério norte, o açúcar para a obtenção do etanol é realizado pelo processo de hidrólise enzimática de culturas que contém o amido, como exemplo o milho e o trigo. A produção de etanol por fermentação de açúcar e amido é uma tecnologia bem dominada pelas indústrias, porém uma desvantagem é que a matéria-prima pode ser cara e também atrativa para ser utilizada em outras aplicações. A indústria de etanol dos EUA, visando aumentar sua receita produzem etanol e outros

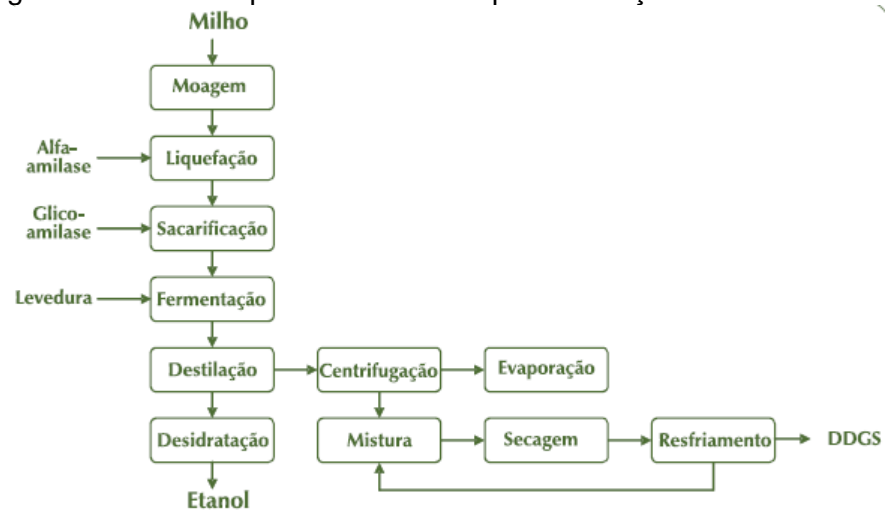
subprodutos do milho como o óleo de milho e adoçantes, desta forma minimizando o desperdício e fazendo com que a indústria de etanol de grãos seja atrativa financeiramente [32].

Em 1990, a Lei do Ar Limpo (*Clean Air Act*), lei norte americana que regula as emissões atmosféricas, impulsionou a produção de etanol como combustível automotivo. Os produtores de gasolina começaram a misturar o etanol à gasolina para atenderem aos novos requisitos impostos pela Lei [32].

Essa é uma planta que seu crescimento e desenvolvimento são afetados por diversos fatores como a quantidade de água, temperatura e insolação solar [35]. Como essa planta é intolerante ao frio, nos países localizados nas zonas temperadas, o milho é plantado entre os meses de abril e maio no hemisfério norte. Na América do Norte o cultivo do milho utiliza a rotação de culturas com uma plantação fixadora de nitrogênio. Normalmente a terra é arada todos os anos, porém a utilização do cultivo mínimo tem se tornado cada vez mais comum. O processo de colheita do milho, realizado nos meses de setembro a novembro nos EUA, é realizado mecanicamente onde a espiga do milho é reparada do colmo, permitindo que os grãos sejam retirados e a palha e sabugo são deixados no próprio campo, com o intuito de melhorar a fertilidade do solo [5].

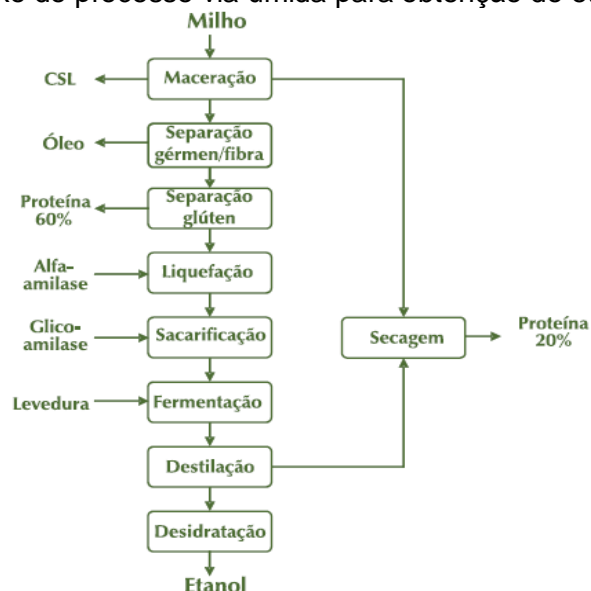
Existem dois processos pelos quais o bioetanol de milho pode ser produzido: moagem a seco (Figura 6) e moagem úmida (Figura 7). Embora o tratamento preliminar seja diferente entre os dois processos, os dois tipos de moagem necessitam de uma hidrólise para assim quebrar as cadeias de amido (polímero de α -glicose) com o objetivo de obter o xarope de glicose (isômero d-glicose) [13].

Figura 6. Diagrama de fluxo do processo via seca para obtenção do etanol de milho [5].



A moagem a seco, normalmente, é construída para operar apenas a fabricação de etanol podendo produzir um único coproduto que é um suplemento proteico destinado a alimentação animal denominado de DDGS (*distillers dried grains with solubles*). Nesse processo, o grão de milho é moído e, posteriormente, adicionado a água e enzimas com o objetivo de realizar a hidrólise do amido em cadeias menores de açúcar. Em seguida, as cadeias formadas sofrem o efeito da glico-amilase para que assim sejam sacarificadas e o restante da solução é destinado para a fermentação. Mesmo sendo um processo com pouca variedade de produtos, esse é o processo mais realizado nos EUA decorrente principalmente das inúmeras otimizações realizadas o que permitiu reduzir os custos operacionais [5].

Figura 7. Diagrama de fluxo do processo via úmida para obtenção do etanol de milho [5].



Na moagem úmida frações do grão do milho são separadas, assim permitindo a produção de uma lista de coprodutos como proteínas, nutrientes, gás carbônico (CO_2), amido e óleo de milho [5].

O processo de produção de etanol por meio do milho tem início com a limpeza dos grãos, onde os mesmos passam por um processo de desintegração mecânica e térmica com temperaturas variando entre 65°C e 80°C. Os grãos são triturados em moendas e cozidos em vapor ou água fervente. A sacarificação, que é o processo de conversão do amido em açúcar, é realizada através de método enzimático. Após esse processo de sacarificação, o mosto é diluído a uma proporção de aproximadamente 15% de açúcar, e em seguida é posto numa dorna acompanhada com nutrientes para as leveduras. A produção de etanol se dá com a adição de fermento nas dornas, onde as células de levedura se multiplicam. O período de fermentação necessita de 28 a 30 horas e diferente da produção utilizando cana-de-açúcar, o fermento não pode ser separado do vinho devido o conteúdo do mosto ser mais denso. Consequentemente ao término da fermentação, todo o material contido dentro da dorna passa pelos mesmos processos já abordados na obtenção do etanol a partir da cana de açúcar sendo eles: destilação, retificação e desidratação. Por fim, o bioetanol é armazenado e a vinhaça é processada e realocada para a alimentação animal [34].

Na Tabela 1 é possível observar a produtividade das biomassas e rendimento de etanol para beterraba, cana-de-açúcar e milho.

Tabela 1. Produtividade de biomassa e rendimento de etanol para beterraba, cana-de-açúcar e milho [13].

| Matéria-prima | Produtividade da biomassa (t/ha) | Eficiência de conversão em etanol (L/t) | Produção de etanol (m^3/ha) |
|----------------------|---|--|---|
| Beterraba | 13 – 100 | 100 – 110 | 5 – 10 |
| Cana de açúcar | 50 – 120 | 70 – 90 | 5,4 – 10,8 |
| Milho | 7,5 - 10 | 360 - 460 | 2 – 4,6 |

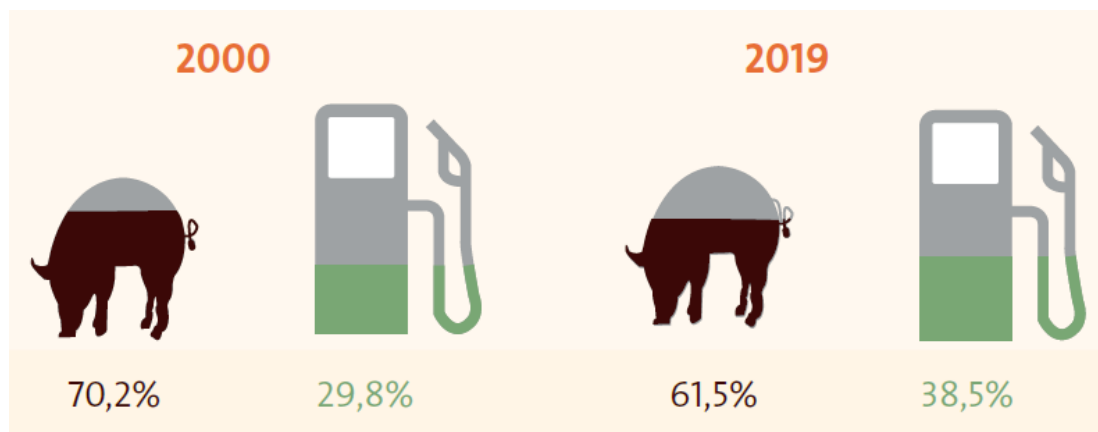
Quando observado a produtividade da biomassa em t/ha a cana de açúcar e a beterraba tem valores bem elevados quando comparadas a matéria prima do milho. Quando se analisa a eficiência de conversão em etanol de L/t o milho apresenta o maior valor disparado em relação as outras fontes, desta forma é possível verificar

que cada matéria prima possui vantagens uma em relação a outra, e que nenhuma possui total vantagem em relação as matérias primas observadas.

5. Usinas de milho no Brasil

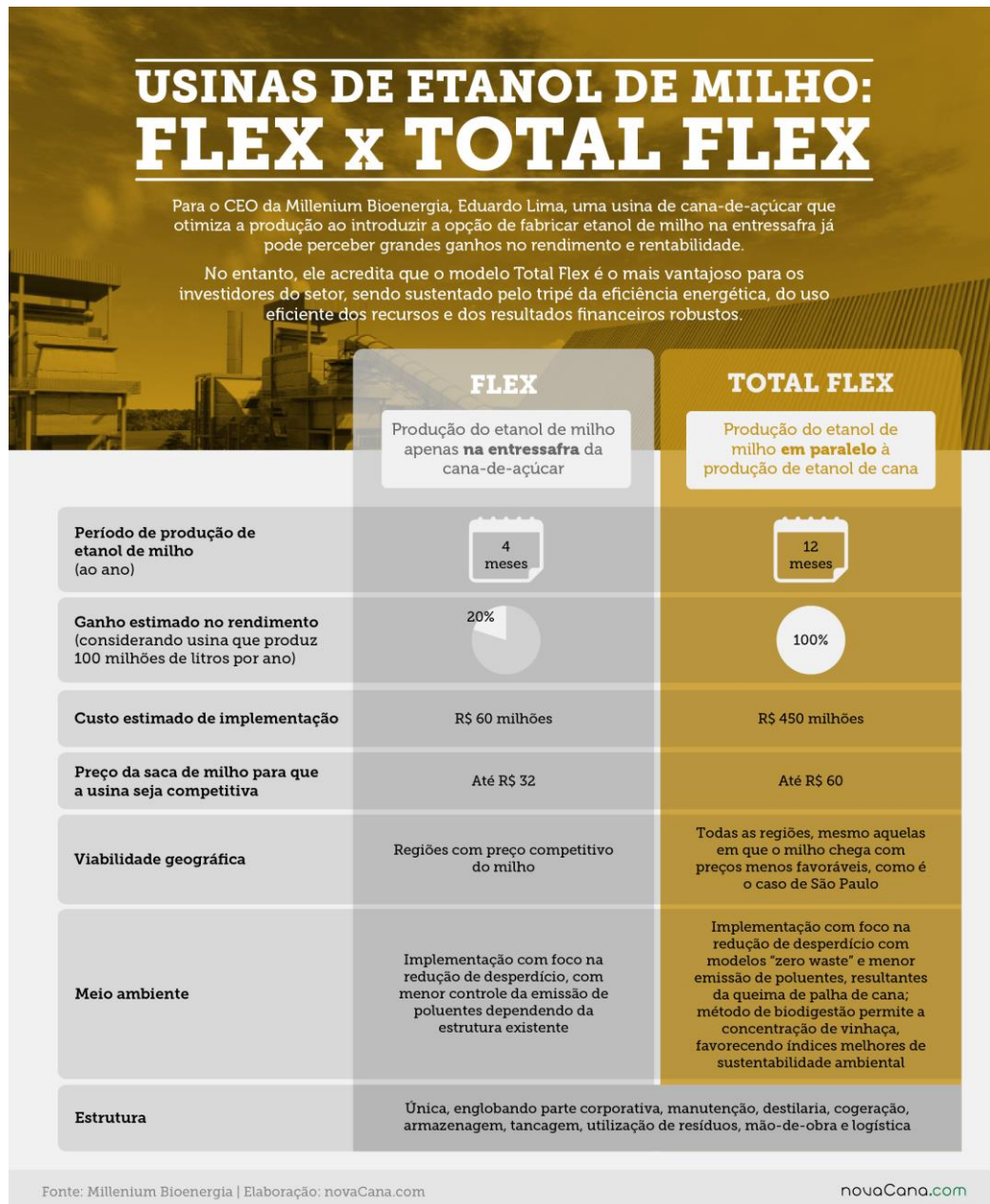
Dentre as *commodities* agrícolas mais importantes no mundo, o milho tem se destacado na produção de ração animal e na produção de combustível renovável. Ao longo dos últimos 20 anos houve um aumento significativo na produção de etanol o que aumentou o uso deste cereal no setor industrial como pode ser observado na Figura 8 [36].

Figura 8. Participação do milho para consumo animal x industrial em 20 anos [36].



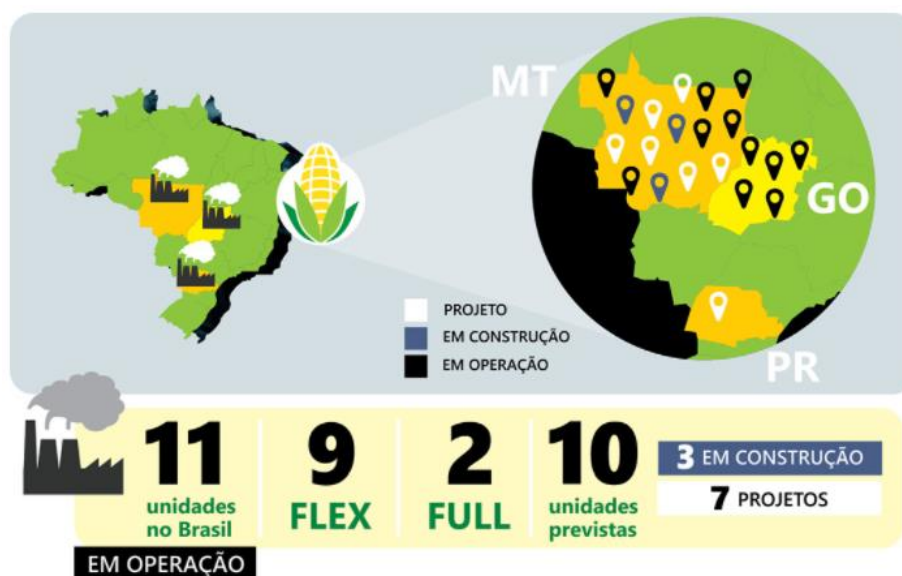
O alto rendimento deste cereal na fabricação de etanol tem atraído o interesse dos empresários do ramo sucroalcooleiro no país. Dois tipos de tecnologias têm se destacado na produção de etanol a partir do milho no Brasil, sendo as usinas *flex* e as usinas *total flex*. Usinas *flex* são aquelas que permitem a integração das matérias primas de cana e milho na mesma planta indústria, já as usinas *total flex* são aquelas que produzem etanol apenas do milho durante todo o ano na sua planta industrial [6]. Na Figura 9 é apresentado um comparativo entre as duas tecnologias de usinas.

Figura 9. Usina de etanol de milho: Flex X Total Flex [6].



Em 2020 haviam 11 usinas que utilizavam o milho para a produção de etanol no país, dentre essas, 9 são classificadas como sendo usinas *flex*. Na Figura abaixo é possível observar que a produção utilizando o milho se concentra na região centro-oeste do país, com notoriedade para os estados de Mato Grosso e Goiás [37].

Figura 10. Localização das usinas que produzem etanol de milho no Brasil [37].



O estado do Mato Grosso passou por crises decorrentes dos preços baixos da gasolina, a qual influencia diretamente o preço do etanol, à elevação dos custos da produção de etanol de cana-de-açúcar e as limitações para o escoamento da produção do milho no estado, fizeram com que o segmento sucroalcooleiro buscasse rotas alternativas para a situação. O setor então buscou conhecer o modelo de produção de etanol dos EUA, o qual utiliza como matéria-prima o milho. O estado mato-grossense se destaca na produção de milho no país, assim favorecendo a utilização deste cereal pelas usinas, possibilitando um aumento na renda e uma diminuição do período inoperante na estressafrã de cana. A cana-de-açúcar possui uma entressafrã que ocasiona um período de quatro meses sem a matéria-prima disponível para ser processada, gerando um aumento dos custos de produção devido a impossibilidade de realizar o armazenamento da matéria-prima [38, 39].

Deste modo, o cereal começou a ser utilizado para a produção de etanol no Brasil em 2012 pela usina Usimat localizada em Campos de Júlio no estado de Mato Grosso, logo depois as usinas Porto Seguro e Libra adotaram os mesmos processos de produção. A Usimat foi a pioneira a produzir etanol de milho em uma usina flex, a produção nesta usina utilizando o milho como matéria-prima já é o dobro da utilizando a cana. A pioneira utilizando o modelo de usina total *flex*, foi a empresa FS Bioenergia que possui uma produção estimada de 1,2 bilhões de litros de etanol com duas unidades industriais sendo Lucas do Rio Verde e Sorriso, ambas localizadas em Mato Grosso [38, 40].

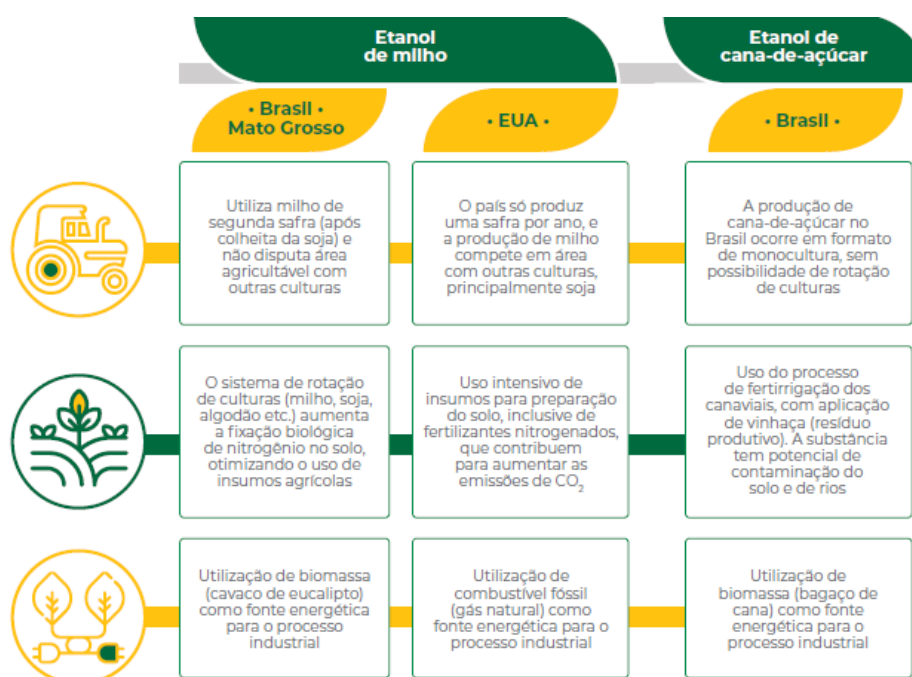
Com o desenvolvimento maduro do setor, tornou-se necessária a criação de uma entidade representativa da classe. Visto isso, em 2017 foi fundada a União Nacional do Etanol de Milho (Unem), composta por representantes de empresas do setor agrícola e industrial [39].

A partir do sucesso das primeiras usinas de etanol de milho no país, ficou evidente as vantagens do uso deste cereal, uma vez que os grãos permitem um maior período de armazenamento, possui uma facilidade em relação ao transporte, a possibilidade de produção em regiões mais distantes da usina e o provimento de coprodutos comercializáveis como o óleo de milho e o DDGS [39].

O etanol produzido exclusivamente de milho do Brasil possui algumas vantagens ambientais quando comparado ao processo produtivo dos EUA. Um estudo realizado por pesquisadores brasileiros e norte-americanos, concluíram que o etanol de milho brasileiro é um dos combustíveis mais verdes do mundo, sendo uma das premissas a quantidade de carbono presente no biocombustível que fica próximo a zero [40].

No relatório Anual de Sustentabilidade da FS, são apresentadas algumas diferenças entre o etanol de milho do Brasil, EUA e a produção de etanol de cana-de-açúcar, como pode ser observado na Figura 11 .

Figura 11. Diferenças do etanol brasileiro e norte-americano [40].



A produção de milho norte americana concorre em área com outras culturas principalmente a soja, o Brasil por outro lado, utiliza o milho se segunda safra, o que não gera uma disputa de agriculturas. Um ponto positivo do milho brasileiro em relação ao milho norte americano é que no Brasil se utiliza o sistema de rotação de culturas, desta maneira possibilita a otimização de insumos agrícolas, na contramão, os EUA utilizam para a preparação do solo fertilizantes nitrogenados, os quais cooperam para aumentar as emissões de gás carbônico [40].

6. Etanol obtido a partir de biomassa lignocelulósica

O etanol pode ser produzido de várias matérias primas, uma delas sendo a celulose, que pode ser encontrada em palha de cana-de-açúcar, resíduos de produção agrícola e de florestas planejadas. O Brasil por possuir uma extensa área territorial, incidência solar e água em abundância, se beneficia para a produção de biomassa em grandes quantidades. Por essas características, anualmente são geradas uma grande quantidade de resíduos florestais, como exemplo, na cadeia produtiva de serrados de Pinus, aproximadamente, 65% equivale a geração de resíduos [41, 42].

Devido ao atual contexto mundial, onde as sociedades tem se preocupado com os impactos negativos oriundos pelas mudanças climáticas, e a dependência de combustíveis fósseis, tem ocorrido uma busca incessante para a produção de combustíveis renováveis. Dentre essa busca se destaca as tecnologias para conversão de segunda geração, que aproveita a energia solar acumulada na biomassa. Essa tecnologia permitiria a solução de questões críticas que interverem na produção de energias alternativas, como a competitividade do alimento e falta de território para plantio. A obtenção do etanol de segunda geração (E2G) pode acrescentar um volume de 50% quando comparado aos valores atuais [43, 44].

A cana-de-açúcar é a matéria-prima predominante para a obtenção de etanol no Brasil, entretanto, em alguns lugares no mundo, essa matéria-prima não é viável para seu cultivo. Como exemplo, países do hemisfério Norte tem buscado tecnologias que sejam atrativas ambientalmente e economicamente. Dentre as tecnologias classificadas como sendo de segunda geração, a hidrólise se destaca por ser a mais viável no curto e médio prazo, pois essa já é pesquisada e desenvolvida há muito tempo. A hidrólise possui um potencial para tornar-se o novo caminho dominante para

a produção de etanol combustível e viabilizar sua expansão na indústria alcoolquímica [5, 44]. A biomassa lignocelulósica é composta majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina, essa última tem o papel de manter as células unidas. A celulose e a hemicelulose são longas cadeias de açúcar que são protegidas pela lignina. A lignina pode ser separada utilizando a hidrólise ácida, onde nessa separação ocorre a produção de açúcares sendo alguns fermentáveis e outros que não são, como a pentose [5, 45]. Na Tabela 2 é demonstrado a composição média da biomassa vegetal [2].

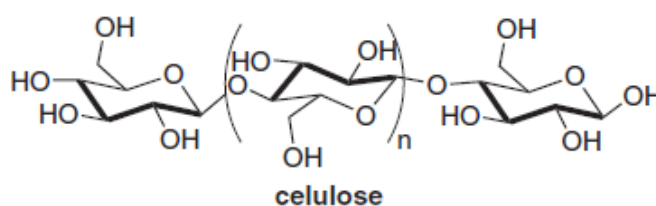
Tabela 2. Principais componentes da biomassa [2].

| Principais componentes | Madeira | Resíduos agrícolas (%) massa em base seca |
|------------------------|---------|--|
| Celulose | 40-45 | 40 |
| Hemicelulose | 15-30 | 15-26 |
| Lignina | 20-35 | 22-30 |
| Cinzas | até 1% | 1-8 |

6.1 Celulose

A parte celulósica é composta de cadeias de celulose que se trata de um polímero linear de cadeias não ramificadas de monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas β 1-4 com alto peso molecular, rígido e com uma alta resistência a tensão. Sua hidrólise gera um açúcar de seis carbonos (glucose), onde sua fermentação utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é conhecida. Na Figura 12 é apresentada a estrutura molecular da celulose [2, 5, 41, 45].

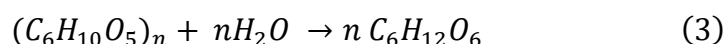
Figura 12. Estrutura molecular da celulose [14].



Para conseguir obter os açúcares da celulose é necessário realizar o processo de pré-tratamento da matéria-prima, visando realizar a limpeza e quebra do material, com interesse em destruir sua estrutura celular facilitando os tratamentos químicos ou biológicos realizados futuramente. Logo em seguida, a próxima etapa tem como objetivo a extração da lignina e na hidrólise da hemicelulose a qual também pode ser considerada pré-tratamento [14].

Há inúmeras opções de processo, todas elas com um pré-tratamento do material. Pré-tratamentos (remoção da lignina e separação da hemicelulose, em alguns casos) são físicos (picadores, moagem) físico-químicos (auto-hidrólise: decompressão com vapor, com amônia ou com CO₂) químicos (com ozônio, ácidos diluídos ou concentrados, alcalino) ou com solventes (para dissolver a lignina, como no processo Dedini-Copersucar) [46].

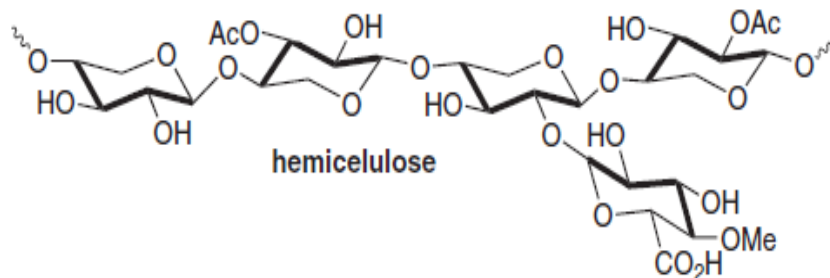
No processo de hidrólise a celulose é transformada em glicose, como pode ser observado na equação (3), que pode ser catalisada por ácido diluído, concentrado ou enzimas [5]:



6.2 Hemicelulose

As hemiceluloses apresentam diferentes tipos de açúcares como pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses que formam polímeros de cadeia mais curtas e ramificadas. As hemiceluloses são mais fáceis de serem hidrolisadas quando comparada com as celulosas devido a estrutura ramificada que diminui as energias de ligações, porém a fermentação dos açúcares de cinco carbonos, pentoses, ainda não tem um processo tão desenvolvido como no caso da glicose encontrada nas celulosas [2, 5, 41, 45]. A Figura 13 mostra a estrutura molecular da hemicelulose.

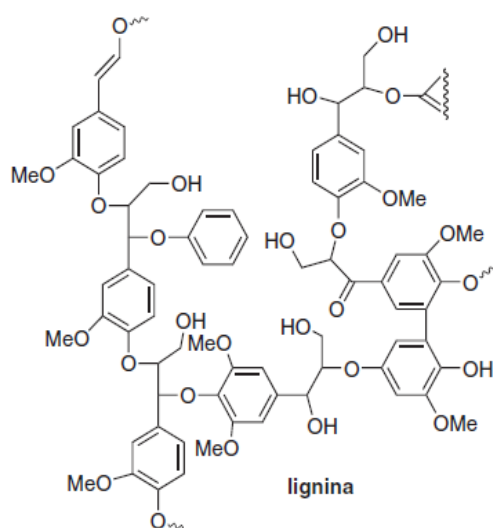
Figura 13. Estrutura molecular da hemicelulose [14].



6.3 Lignina

A lignina é um polímero com estrutura polifenólica complexa, tridimensional e amorfa. É formada por fenilpropano oxigenado, onde no processo de hidrólise não sofre alteração [2]. A lignina é o segundo material mais numeroso no reino vegetal, ficando atrás somente da celulose. Dentre suas características estão a proteção contra microrganismos, resistência mecânica nas plantas vasculares e transporte de nutrientes como água e metabólitos [7, 47]. Atualmente diversos produtos podem ser produzidos com base na lignina, porém os atuais estudos têm tido como foco o uso desse material como fonte de energia para os processos, assim tornando-o autossuficiente [5]. A Figura 14 mostra a estrutura molecular da lignina.

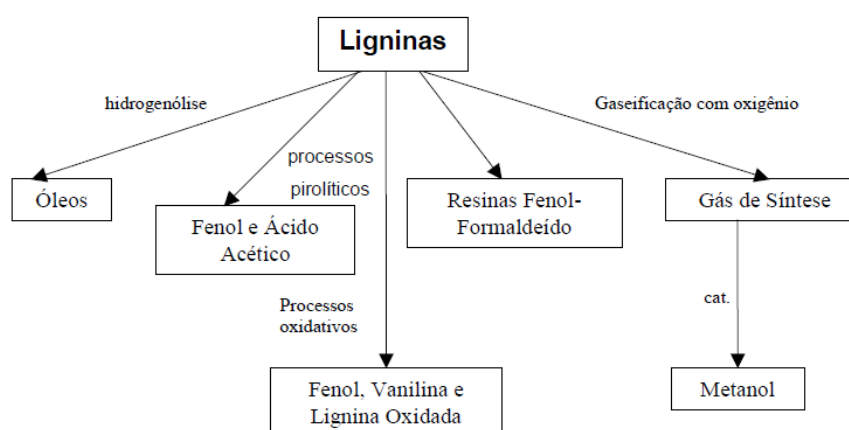
Figura 14. Estrutura molecular da lignina [14].



A lignina é constituída basicamente de Guaiacil e Sinapil. A lignina guaiacil é encontrada, em sua grande maioria, nas madeiras coníferas, já a lignina Sinapil

encontra-se predominantemente em madeiras folhosas. Para a extração da lignina é necessário realizar um pré-tratamento, onde após esse processo são arrastados uma série de outros compostos recebendo o nome de licor negro. Por possuir um alto poder calorífico é considerado um excelente combustível, podendo ser utilizada como ração de animal, e quando seus derivados se apresentam na forma de coloides, podem ser utilizados como dispersantes [48]. A Figura 15 mostra alguns produtos que podem ser originados partir das ligninas.

Figura 15. Fluxograma de produtos originados da lignina [49].



As ligninas são mais hidrofóbicas e podem ser transformadas em óleos que possuem características muito semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise. A indústria química tem interesse no fenol e no ácido acético como produtos principais, após os processos pirolíticos. Por meio dos processos oxidativos obtém-se fenol, vanilina e lignina oxidada como produtos. Ligninas também podem ser utilizadas com vantagem na produção de resinas fenol-formaldeído. Podem ser adequadas para gaseificação com oxigênio, assim fornecendo gás de síntese, o qual é primordial na produção de metanol [49].

Ainda que possua inúmeras aplicações, a lignina, não apresenta aplicações promissoras o suficiente para utilizar todo o seu potencial. Produtos à base de lignina, como adesivos, adsorventes e dispersantes nem sempre possui uma qualidade superior a outros produtos que utilizam bases já existentes. A maioria dos problemas enfrentados está relacionada à estrutura da lignina e em parte também do método de deslignificação [50].

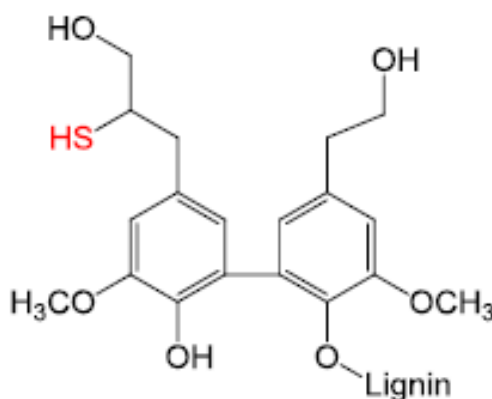
Os métodos existentes para a extração da lignina, em geral, são realizados de duas maneiras diferentes. Uma delas é quando a lignina é solubilizada e

sucessivamente separada da parte dos resíduos sólidos do material lignocelulósico. A outra maneira é quando a lignina é a parte sólida e o restante do material lignocelulósico são solubilizados [51].

6.4 Principais processos de extração da lignina

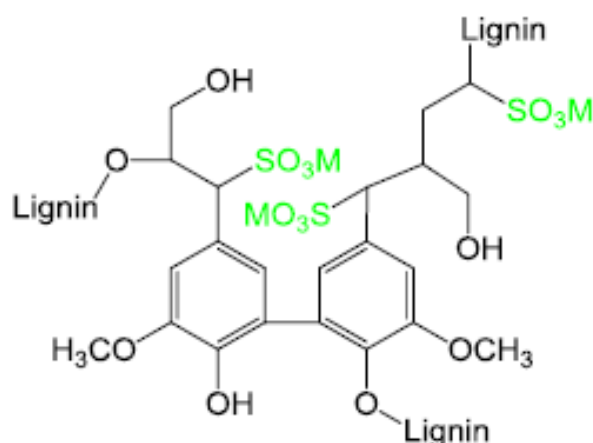
O processo de polpação química mais utilizado atualmente é o Kraft, o qual utiliza sulfeto de sódio em condições alcalinas. A lignina é parcialmente clivada e os grupos de tiol são introduzidos na posição β da cadeia lateral do propano, como pode ser observado na Figura 16, resultando no final uma lignina solubilizada [52].

Figura 16. Estrutura simplificada de lignina Kraft com grupo tiol introduzido [52].



Outro processo muito utilizado é a polpação sulfito, onde uma solução aquosa de dióxido de enxofre é usada em diferentes pHs. A principal reação que ocorre nesse processo é a introdução dos grupos sulfonatos na estrutura da lignina na posição α da cadeia lateral do propano, assim formando os chamados lignossulfonatos, como pode ser observado na Figura 17 [52].

Figura 17. Estrutura simplificada de lignossulfonato com grupo sulfonato introduzido e contra-íon [52].



A polpação denominada de Soda é um processo que utiliza hidróxido de sódio ao invés de sulfeto na separação entre a lignina e o material lignocelulósico. Esse processo é utilizado na obtenção de lignina oriunda de resíduos agrícolas como por exemplo o bagaço. Para a recuperação da lignina de Soda é necessário passar por um processo de recuperação por precipitação ácida, assim novos tipos de lignina sem enxofre são gerados [51, 52].

Os processos denominados de Organosolv fazem o uso de solventes orgânicos como por exemplo metanol e etanol, ácidos de baixo peso molecular, e uma mistura de solventes, assim evitando a formação de subprodutos sulfatados. Uma das vantagens da utilização deste método, é a possibilidade de separar a celulose, hemicelulose e a lignina em diferentes etapas, assim agregando valor a todos os materiais lignocelulósicos e uma redução da geração de impactos ambientais, dado que não se utiliza enxofre neste processo [51, 52].

Na Tabela 3 é apresentado uma consolidação dos principais processos de isolamento/remoção da lignina, exibindo as vantagens e desvantagens de cada processo visando a utilização da lignina para a produção de produtos químicos, energia e combustíveis.

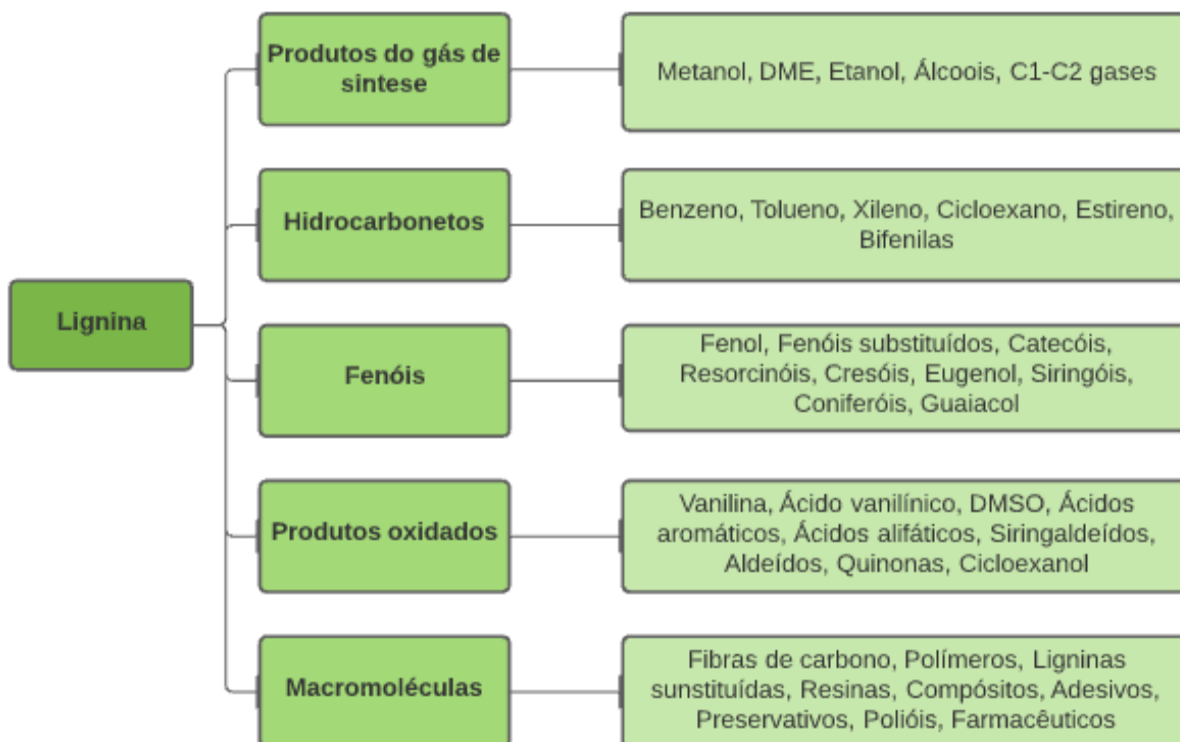
Tabela 3. Processos de isolamento/remoção da lignina a partir da biomassa [53].

| Tipo de lignina | Vantagens | Desvantagens |
|-----------------|---|--------------------|
| Kraft | Processa praticamente qualquer matéria-prima lignocelulósica; | Impacto ambiental. |

| | | |
|--|---|--|
| | Excelentes propriedades de resistência da polpa celulósica obtida. | |
| Lignosulfonatos | Forma comercializada em âmbito mundial. | São impuros e contém de 70-75% de lignina. |
| Lignosulfonatos de processos bisulfito | - | Não são comercializados. |
| Lignosulfonatos dos processos sulfito-neutro semi-químicos | - | Comercializados em pequena escala. |
| Lignina organosolv | Volatilidade do solvente orgânico utilizado facilita a recuperação por destilação do licor negro; Menor impacto ambiental quando comparado com os processos convencionais. | Custos mais elevados associados à manipulação e recuperação do solvente orgânico; Não existe fonte comercial de lignina organosolv. |
| Lignina pirolítica | Possibilidade de conversão de produtos aromáticos. | Elevado nível de consumo de carboidratos. |
| Lignina obtida a partir da explosão com vapor | Ausência de preocupações ambientais relacionadas ao enxofre que existe nos processos kraft e sulfito. | - |
| Lignina obtida a partir de tratamento com ácidos diluídos | Hidrolise ácida é um processo quimicamente barato e simples. | Necessidade de reatores resistentes a corrosão; Processo de recuperação efetiva do ácido torna os custos elevados. |
| Lignina obtida a partir de oxidação alcalina | A lignina pode ser facilmente recuperada pela redução do pH ou pela concentração, filtragem e secagem. | Não apresenta muitas aplicações comerciais. |

6.5 Aplicações da Lignina

A lignina é considerada uma matéria-prima multifuncional que pode ser aplicada em diversas áreas, como pode ser observado na Figura 18. Os potenciais usos da lignina podem ser melhor compreendidos quando classificados em três tipos de grupos, sendo: biocombustíveis e gás de síntese; macromoléculas e; compostos aromáticos e química fina [52].

Figura 18. Potencias aplicações da Lignina [54, adaptado].

No grupo dos Biocombustíveis e gás de síntese a lignina é utilizada como fonte de carbono para a produção de energia ou a mesma é convertida em carregadores de energia, como por exemplo o gás de síntese. O grupo das Macromoléculas a lignina ou macromolécula decorrente da lignina são utilizadas como adesivos para madeiras, fibras de carbono e polímeros como uma espuma de poliuretano. No grupo dos Compostos aromáticos e química fina utiliza-se tecnologias para clivar a estrutura da lignina em monômeros sem prejudicar os anéis aromáticos para a produção de blocos de construção de polímero, monômeros aromáticos como por exemplo benzeno, tolueno e xileno, fenol e vanilina [52].

A Tabela 4 apresenta as vantagens e desvantagens do uso da lignina para operações industriais.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens do uso na indústria [53].

| Vantagens | Desvantagens |
|---|---|
| Produto disponível em grandes quantidades | Estrutura química complexa de difícil rompimento |
| Boas propriedades químicas como não toxicidade | Heterogeneidade das ligninas de acordo com os diferentes tipos de madeira |
| Apresenta um grande número de pontos reativos favorecendo assim as reações de substituição e adição | Custos elevados de purificação em especial para as ligninas Kraft e lignosulfonadas |
| Vasto leque de aplicações industriais | Alto custo ambiental |
| Oportunidade de agregar valor à cadeia produtiva | Necessidade de investimento em P&D para tornar viável algumas aplicações industriais da lignina |
| Reduzir o impacto ambiental da agroindústria | |

A indústria utiliza intermediários e/ou produtos químicos que advém a partir da lignina em diversos segmentos, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Características e aplicações para a lignina [53].

| Grupo de aplicação | Características da lignina para a aplicação | Segmentos e uso |
|-----------------------------------|--|--|
| Aditivos | Melhoria de alguma propriedade específica de um material através de seu uso. | Na indústria de cimento e concreto; Pastilha de ração animal; Na indústria de polímeros; No setor de pintura. |
| Ligantes, Aglutinantes e Adesivos | Adesivo muito eficaz e econômico, atuando como um agente de ligação ou "cola" em aglomerados ou materiais compactados. | Pastilha de ração animal; Em substituição a resinas fenólicas; Na produção de painéis de fibra de madeira. |
| Dispersante | Evitam o acúmulo e sedimentação de partículas não dissolvidas na suspensão. | Na indústria de pesticida; Em lamas de produção de petróleo; Curtimento do couro; Na indústria de corantes. |
| Emulsificante | Estabilizam emulsões de líquidos imiscíveis, como óleo e água, tornando-os altamente resistentes à ruptura. | Na indústria de pesticida. |
| Sequestrante | Associam-se a íons de metal, impedindo-os de reagir com outros compostos, tornando-se insolúveis. | Micronutrientes agrícolas; Tratamento de água; Agente de limpeza industrial. |
| Energia | Alto poder calorífico. | Na geração de energia, na forma de eletricidade e vapor de processo. |
| Adsorção | Promove a adsorção de metais. | Como adsorvente natural. |

| | | |
|-----------------|--|---------------------------|
| Produto Químico | Caráter aromático. | Na obtenção da vanilina. |
| Outros | Apresentam propriedades antimicrobianas dos fragmentos fenólicos de lignina. | Atividade antimicrobiana. |

7. Produção Bioetanol a partir da biomassa lignocelulósica

A produção de bioetanol advindo da biomassa lignocelulósica envolve três etapas essenciais: (I) pré-tratamento para retirar a barreira presente de lignina; (II) sacarificação enzimática de açúcares; e (III) fermentação dos açúcares com microrganismos etanologênicos [55 apud Galbe e Zacchi, 2007].

I) Pré-tratamentos

O pré-tratamento é realizado visando remover a lignina e a hemicelulose, atenuar a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade da biomassa lignocelulósica. Para obter um processo ideal, alguns requisitos devem ser atendidos: melhorar a formação de açúcares por hidrólise enzimática; deterioração mínima de carboidratos; impossibilitar a formação de subprodutos que são inibidores na etapa de fermentação; boa relação custo-benefício; e redução de desperdícios. Com o passar do tempo, algumas estratégias de pré-tratamento foram desenvolvidas, com destaque para (a) pré-tratamento físico, (b) pré-tratamento químico, (c) pré-tratamento físico-químico e (d) pré-tratamento biológico [56].

a) Pré-tratamento físico (Fragmentação mecânica e pirolise)

A biomassa pode ser fragmentada por uma combinação de processos tais como lascamento, trituração e moagem, com o intuito de diminuir a cristalinidade da celulose. Com a realização desses processos a biomassa que normalmente possui um tamanho de 10-30 mm passa a ter 0,2- 2 mm. Outro pré-tratamento pode ser a pirólise, onde a celulose pode se decompor muito rápido. A temperatura nesse processo é determinante para a velocidade da decomposição, em temperaturas baixas a decomposição é mais lenta [55].

b) Pré-tratamento químico (Hidrólise de ácido sulfúrico e Pré-tratamento Alcalino)

O ácido sulfúrico pode ser utilizado para romper a ligação de hidrogênio entre as cadeias da celulose, tornando-a passível ao processo de hidrólise. Por meio da prensagem ocorre a separação da biomassa residual da biomassa hidrolisado. Posteriormente é necessário separar os açúcares do ácido, para isso utiliza-se uma coluna de cromatografia. Logo depois, a solução de açúcar é neutralizada e o ácido da coluna de troca iônica é reconcentrado em um evaporador de triplo efeito e reciclado. Já a lignina pode ser utilizada para produzir energia térmica para a usina [55].

No pré-tratamento alcalino uma parte da hemicelulose e da lignina são solubilizadas, enquanto boa parte da celulose permanece inalterada. Um obstáculo para esse pré-tratamento é o alto custo para aplicação industrial [55].

c) Pré-tratamento físico-químico (Explosão de vapor e Pré-tratamento de oxidação úmida)

No pré-tratamento por explosão de vapor, a biomassa lignocelulósica é submetida a um vapor superaquecido. Esse vapor em alta pressão entra no interior da biomassa e do início a uma reação de auto hidrólise. Os ácidos orgânicos catalisam a hidrólise da maior parte de hemicelulose em açúcares solúveis [55].

Já no pré-tratamento de oxidação úmida, a biomassa é tratada com água e ar com o aumento da temperatura e pressão. Uma grande parte da hemicelulose e da lignina são solubilizadas, a outra parte residual é rica em celulose, onde posteriormente é hidrolisado por enzimas [55].

d) Pré-tratamento biológico

Neste pré-tratamento biológico, utiliza-se microrganismos para a degradação da lignina e da hemicelulose. A necessidade de baixa energia e as condições ambientais aprazível são as vantagens deste pré-tratamento, entretanto a baixa taxa de hidrólise acaba sendo um ponto negativo de grande impacto [55].

II) Hidrólise: ácida e enzimática

A hidrólise é de conhecimento da comunidade científica há mais de um século, no Brasil ela começou a ser estudada na década de 70, influenciada pelo Proálcool, que conseguiu dar valor agregado ao álcool tornando-o combustível alternativo à gasolina [45]. O Brasil possui aproximadamente 400 usinas sucroalcooleiras em

operação no país, o que pode facilitar com que a tecnologia de hidrólise seja anexada as destilarias de bioetanol já existentes no país, fato esse sendo possível pois os processos de fermentação, destilação, retificação e desidratação são iguais aos utilizados na produção de etanol de primeira geração (E1G), ambos já explicados anteriormente. Além da tecnologia da hidrólise existem também algumas outras que se destacam como promissoras, por exemplo, gaseificação, pirólise rápida e *Biomass to Liquid* (BTL) [44, 57].

O E2G é produzido utilizando material lignocelulósico (MLC) oriundo da biomassa que pode ser da palha de milho, de trigo e de arroz, resíduos de cana-de-açúcar, bagaço de sorgo sacarino, gramíneas, resíduos florestais e outros afins [43].

A obtenção de bioetanol por meio de MLC utiliza a hidrólise dos polissacarídeos da biomassa em açúcares fermentescíveis e sua subsequente fermentação para a produção do bioetanol. Nesse processo a hidrólise necessita de tecnologias complexas, utilizando rotas ácidas e/ou enzimáticas para que ocorra a separação dos açúcares e posterior remoção da lignina [5].

A hidrólise pode seguir dois caminhos diferentes, uma sendo feita com catálise ácida e a outra enzimática. Ambas as tecnologias começaram a serem estudadas durante a Segunda Guerra Mundial. A hidrólise ácida com ácido diluído foi desenvolvida na Alemanha nos anos 1930, sendo difundida posteriormente para países como Itália, EUA, Japão e Suíça. Nesses países essa hidrólise era utilizada para obter furfural, que é um líquido amarelo obtido a partir da transformação de diferentes tipos de resíduos agrícolas. Pode ser aplicado como solvente no refino de petróleo que será utilizado para a produção de óleos lubrificantes e na produção de inseticidas, germicidas, formicidas, entre outros. Já a hidrólise enzimática utiliza enzimas para hidrolisar a celulose, sendo utilizada normalmente a enzima celulase [2, 44].

A hidrólise ácida pode ser realizada com ácido concentrado ou ácido diluído. A reação utilizando ácido diluído ocorre em um curto período de tempo, podendo ser de segundos a alguns minutos, com altas temperaturas e pressões. No processo com ácido concentrado as reações são longas, porém com condições de temperaturas e pressões mais moderadas quando comparadas com ácido diluído, essas condições de manipulação têm o intuito de preservar os monossacarídeos formados de uma degradação posterior [45]. A hidrólise ácida, tanto concentrada quanto a diluída, pode ocorrer em dois estágios, assim buscando obter um melhor aproveitamento dos

carboidratos presentes no material lignocelulósico [5]. O primeiro estágio compreende-se na hidrólise da fração hemicelulósica e após essa etapa, com temperaturas elevadas, a fração celulósica é hidrolisada [44].

No processo utilizando enzimas, a reação é catalisada por um complexo de enzimático, utilizando geralmente as enzimas comumente denominadas de celulases. Esse complexo enzimático é composto por endoglucanases, exoglucanases e B-glucosidases. As endoglucanases são responsáveis em atacar as cadeias de celulose para produzir polissacarídeos de menor comprimento, as exoglucanases são responsáveis em atacar os terminais não-redutores dessas cadeias mais curtas e removem a celobiose, já as B glucosidases hidrolisam a celobiose e outros oligômeros à glicose [5].

O processo enzimático é realizado em condições moderadas de temperatura e pH, assim apresenta um custo relativamente baixo nesse ponto, além de proporcionar maiores rendimentos, possibilitar a fermentação simultânea à sacarificação e apresentar baixo custo de manutenção, fato esse devido a inexistência de problemas oriundos de corrosão [2, 5, 44].

Realizando um comparativo, a hidrólise com ácido diluído está em um patamar mais avançado em relação as demais, porém possui um rendimento em torno de 50% a 70% na formação de açúcares. A hidrólise com ácido concentrado apresenta rendimentos maiores e menores problemas com a produção de inibidores, entretanto, gera resíduos. Fato esse se deve à ação do ácido utilizado como catalisador, que devido ao seu processo em altas temperaturas e pressões, podem degradar os açúcares formados. Outro ponto importante é a necessidade de equipamentos resistentes à corrosão, assim sendo necessário o uso de equipamentos específicos de alto custo. Na hidrólise enzimática a formação de açúcares fica em torno de 75% a 85% sendo ainda esperado melhorias que aumentem esse percentual. A hidrólise enzimática da hemicelulose apresenta maior dificuldade e custo mais elevado em relação a hidrólise ácida, visto que ela é composta por açúcares de cinco e seis carbonos, o que requer diferentes tipos de enzimas para quebrá-los. Na Tabela 6 é apresentada uma comparação entre as opções de hidrólise da celulose [5, 44].

Tabela 6. Comparação das diferentes opções para a hidrólise da celulose [5].

| Processo | Insumo | Temperatura | Tempo da reação | Sacarificação |
|----------|--------|-------------|-----------------|---------------|
|----------|--------|-------------|-----------------|---------------|

| | | | | |
|-------------------|------------------------------------|-------|---------|-----------|
| Ácido diluído | <1% H ₂ SO ₄ | 215°C | 3 min | 50% - 70 |
| Ácido concentrado | 30%~70% | 40°C | 2 - 6h | 90% |
| Enzimático | Celulase | 70°C | 1,5 dia | 75% - 95% |

Quimicamente existem grandes diferenças entre a celulose e hemicelulose, o que dificultam o processo de hidrólise. Como exemplo temos a hemicelulose que apresenta maior facilidade de ser hidrolisada em relação a celulose, porém quando é fragmentada, ela gera açúcares de cinco carbonos (pentoses), os quais ainda não podem ser fermentados com as leveduras existentes. Uma maior compreensão entre as diferenças da celulose e da hemicelulose, facilita entender o difícil processo de hidrólise, assim a Tabela 7 mostra resumidamente algumas diferenças entre elas [44].

Tabela 7. Diferenças entre a Celulose e Hemicelulose [44].

| Celulose | Hemicelulose |
|---|--|
| Natureza homopolissacarídica, formada por unidades de glicose ligadas entre si. | Natureza heteropolissacarídica, pois é formada por várias unidades de pentoses e hexoses ligadas entre si. |
| Forma arranjo fibroso | Não forma arranjo fibroso |
| Insolúvel em álcalis | Solúveis em álcalis |
| É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído e quente | É atacada rapidamente por ácido inorgânico diluído e quente |

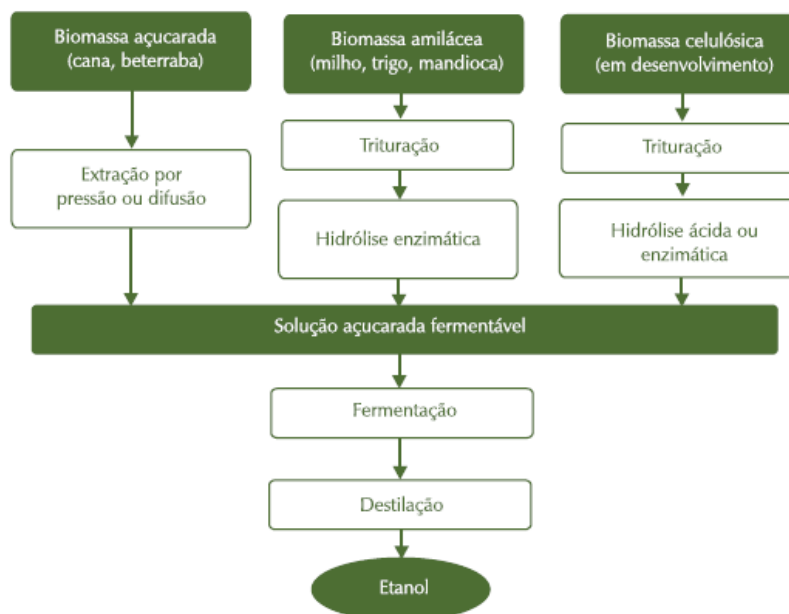
Com base nas Tabelas 6 e 7, podemos levantar alguns pontos importantes sobre os processos de hidrólise. A hidrólise com ácido concentrado apresenta um rendimento maior de sacarificação, entretanto o tempo necessário para reação é longo e por conta do agressivo processo, os açúcares formados podem ser degradados, problema esse derivado da hidrólise ácida. A hidrólise enzimática possui bons rendimentos com temperatura razoáveis, no entanto seu processo de reação é um dos mais longos levando em média 1,5 dia, o que torna essa rota pouco econômica. Quando comparado as duas rotas de hidrólise, a enzimática possui a vantagem de não ocasionar problemas de abrasão e geração de resíduos [2, 44].

III) Fermentação

A fermentação dos açúcares segue os mesmos princípios para os casos onde a produção se utiliza como base amido ou açúcares. No processo de fermentação dos açúcares ocorre a produção do etanol. O açúcar utilizado na fermentação pode ser proveniente de diversas fontes tais como madeiras e resíduos agrícolas.

A Figura 19 apresenta as rotas tecnológicas estudadas para a produção do Bioetanol. Considerando a produção com base em açúcares, como é o caso da cana e da beterraba, o processo é mais simples e envolve uma etapa a menos, já que os açúcares estão disponíveis na biomassa. Normalmente, o processo se baseia na extração dos açúcares (por meio da moagem ou da difusão), que podem seguir diretamente para a fermentação. Após a fermentação, o vinho resultante é destilado, assim como no caso da produção com base no amido e biomassa lignocelulósica. Quando se utiliza biomassa amilácea ou biomassa celulósica é necessário realizar o processo de trituração da matéria-prima e após esta etapa realizar o processo de hidrólise [5].

Figura 19. Rotas tecnológicas para produção de etanol [5].



8. Produção mundial e nacional de etanol

Os EUA se destacam como sendo os líderes mundiais na produção, exportação e consumo de etanol ao longo dos anos. Em 2019, o país norte americano registrou a produção de 59,7 bilhões de litros, sendo esse valor correspondente a 54% da produção mundial. O Brasil que ocupa a segunda posição entre os maiores produtores de etanol vem apresentando um crescimento significativo nos últimos anos, em 2019 o Brasil produziu aproximadamente 32,5 bilhões de litros de etanol, o que correspondente a 30% da produção mundial, como pode ser observado no Gráfico 1 [8, 58]. A Tabela 8 mostra os maiores produtores mundiais de etanol dos últimos anos.

Gráfico 1. Produção global do combustível Etanol por países em 2019 [59].

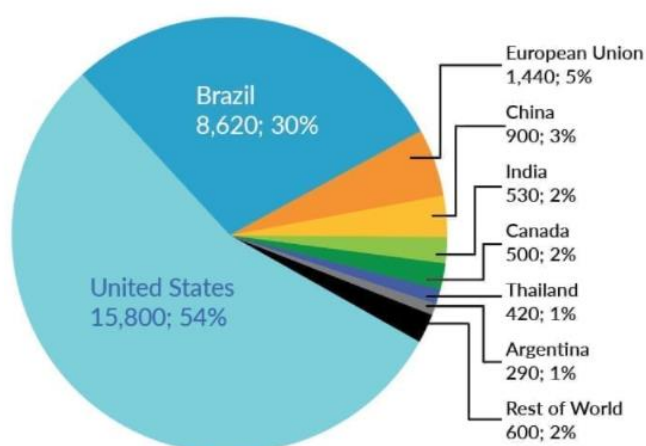


Tabela 8. Produção mundial de etanol (milhões de litros) [60].

| Países | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | % de produção mundial |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------------------|
| EUA | 56.050,59 | 58.344,55 | 60.324,32 | 60.911,06 | 59.726,22 | 54% |
| Brasil | 27.255 | 25.551,53 | 25.172,99 | 30.245,44 | 32.516,69 | 30% |
| União Europeia | 5.148,16 | 5.148,16 | 5.375,28 | 5.488,84 | 5.186,01 | 5% |
| China | 2.914,77 | 2.536,23 | 3.028,33 | 2.914,77 | 3.785,41 | 3% |
| Canadá | 1.703,44 | 1.741,29 | 1.741,29 | 1.741,29 | 1.968,41 | 2% |
| Índia | 719,228 | 1.059,92 | 757,082 | 1.627,73 | 1.930,56 | 2% |
| Tailândia | 1.173,48 | 1.287,04 | 1.476,31 | 1.476,31 | 1.627,73 | 1% |
| Argentina | 832,791 | 908,498 | 1.097,77 | 1.097,77 | 1.059,92 | 1% |
| Outros | 1.487,67 | 1.843,5 | 1.718,58 | 2.002,48 | 1.975,98 | 2% |
| Mundo | 97.285,08 | 98.420,7 | 100.692 | 107.505,7 | 109.776,941 | |

A matéria-prima predominante na produção de etanol no Brasil é a cana-de-açúcar, a qual tem tido ótimas safras nos últimos anos elevando a quantidade de etanol produzido no Brasil. Uma outra matéria-prima que tem se destacado na produção de etanol é o milho, esse cereal atingiu uma produção recorde na safra 2019/2020 totalizando 101 milhões de toneladas superando os 100 milhões de tonelada da safra 2018/2019. O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) prevê um aumento da produção de milho no país brasileiro, podendo chegar a 106 milhões de toneladas na safra 2020/2021. O consumo nacional também sofreu um aumento significativo, decorrente principalmente, do uso das usinas de etanol [36, 58, 61, 62]. Na Tabela 9, é possível observar o crescimento da produção de milho nas safras anteriores e a quantidade esperada para a próxima safra.

Tabela 9. Produção mundial safra 18/19, 19/20 e previsão para 20/21 (milhões de toneladas) [61, 63, adaptado].

| Países | Safrá | | |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
| | 18/19 | 19/20 | 20/21(*) |
| EUA | 366,3 | 347,0 | 406,3 |
| China | 257,3 | 260,8 | 260,0 |
| Brasil | 100,0 | 101,0 | 106,0 |
| U.E.28 | 63,4 | 66,6 | 68,3 |
| Demais | 332,0 | 339,6 | 346,3 |
| Mundo | 1.119,0 | 1.114,8 | 1.186,9 |

(*) Previsão

A produção brasileira de etanol concentra-se nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, juntas totalizaram na safra 2019/2020 90% da produção. A Tabela 10 mostra os dados da produção brasileira, utilizando cana-de-açúcar e milho, nos últimos anos.

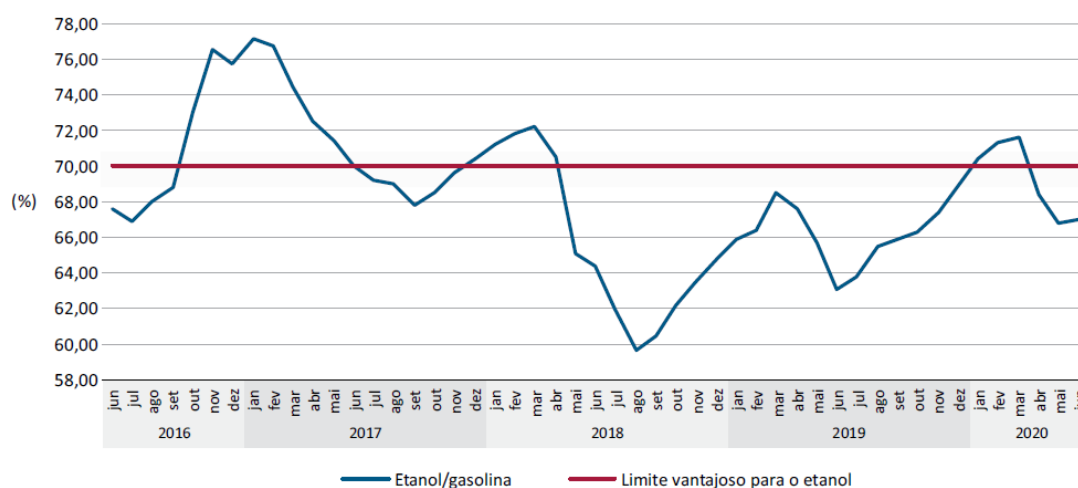
Tabela 10. Produção brasileira de etanol anidro e hidratado [58, adaptado].

| Unidade geográfica | Produção (Em mil t) | | |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 2018/2019 | 2019/2020 | 2020/2021 (*) |
| Centro-Oeste | 9.993.609,0 | 11.335.690,0 | 11.408.247,8 |
| Norte | 208.901,0 | 238.160,0 | 231.548,6 |
| Sul | 1.621.080,0 | 1.713.990,2 | 1.542.750,0 |
| Sudeste | 19.378.209,0 | 20.274.236,0 | 17.128.153,3 |
| Nordeste | 1.941.275,0 | 2.115.104,8 | 1.679.483,4 |
| Brasil | 33.143.074,0 | 35.677.180,9 | 31.990.183,0 |

(*) Previsão

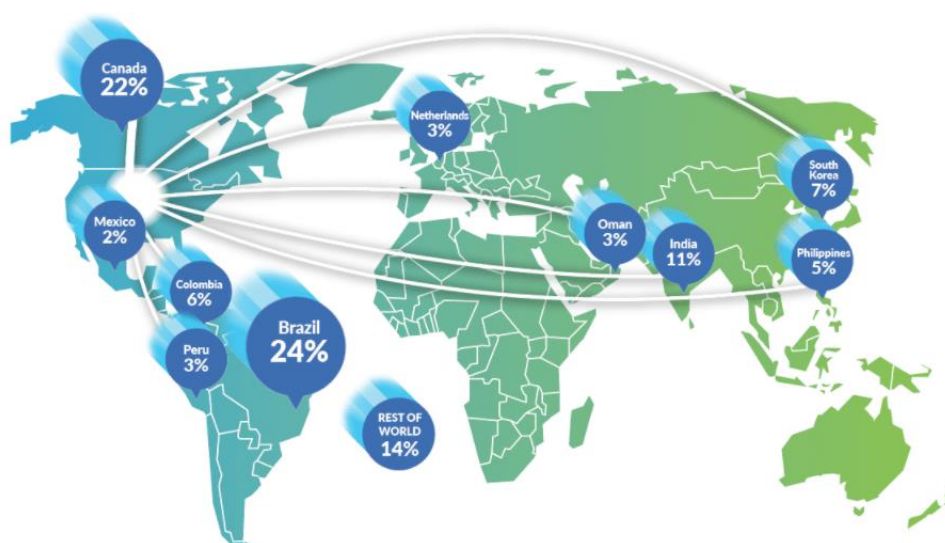
Nas últimas safras a produção de etanol foi impactada positivamente com o fim da política de manutenção da estabilidade do preço da gasolina, desta forma aumentou a competitividade do biocombustível nesse período. No Gráfico 2, é possível verificar que desde meados de abril de 2018 até o final de 2019 o etanol esteve sempre abaixo do limite vantajoso para o seu uso. Neste período, o consumo interno do etanol hidratado saltou de 13 bilhões para aproximadamente 20 bilhões de litros [58].

Gráfico 2. Relação (%) entre os médios do etanol hidratado e da gasolina comum no Brasil entre os meses de junho/2016 a junho de 2020 [58].



Em 2019, as exportações de etanol do país norte americano registraram 1,5 bilhão de galões valor esse um pouco abaixo do ano anterior, quando atingiu 1,7 bilhão de galões. O etanol dos EUA tem como destinos principais, o Brasil e Canadá, com um percentual de 24% e 22% respectivamente. Essa leve redução das exportações dos EUA se deve principalmente à redução para o Brasil, devido ao país sul-americano no início do ano possuir um estoque maior deste combustível e também uma maior produção registrada no país. Na Figura 20 são apresentados os principais destinos do etanol dos EUA [58].

Figura 20. Principais destinos do etanol dos EUA em 2019 [59].



Em março de 2015, foi divulgado por meio do Diário Oficial da União (DOU) a portaria N° 75, a qual determinou que a partir do dia 16 de março daquele mesmo ano, o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina seria de 27% na gasolina comum e 25% na gasolina Premium [16]. O Brasil tem se destacado mundialmente pelo uso da tecnologia dos carros *flex fuel*, o qual podem contar com qualquer percentual de gasolina e etanol. Na Tabela 11 é possível observar que após o ano de 2015, o consumo interno ano após ano foi maior do que os anos anteriores [58].

Tabela 11. Consumo Mundial de Etanol Combustível (bilhões de L) [64].

| Consumo | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| | 80.7 | 86.6 | 91.2 | 98.9 | 98.6 | 99.0 | 105.3 |
| EUA | 48.8 | 50.0 | 50.9 | 52.8 | 54.3 | 54.4 | 54.4 |
| Brasil | 17.8 | 21.5 | 24.1 | 28.8 | 26.2 | 25.6 | 29.7 |
| Outros | 14.1 | 15.1 | 16.2 | 17.3 | 18.1 | 18.0 | 21.2 |

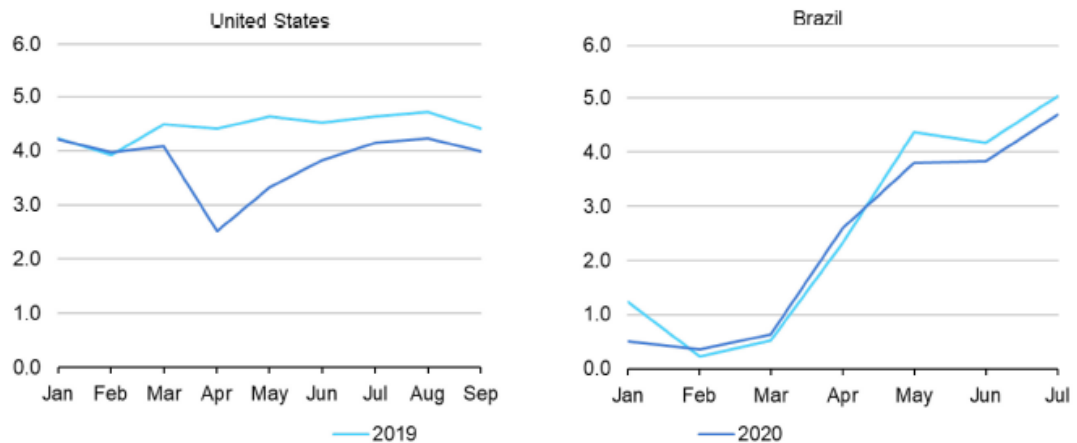
9. Impacto da Covid 19 na produção mundial e nacional de etanol

Em 2020, com o surgimento da pandemia da Covid 19, a indústria de biocombustíveis foi seriamente impactada. Ao término da produção global é esperado um declínio de 11,6% em relação a produção de 2019, ficando em torno de 144 bilhões de litros [8]. No começo de 2020 ocorreu uma redução dos preços do petróleo bruto no mercado mundial, consequentemente os biocombustíveis tornaram-se menos atrativos em relação aos combustíveis fósseis [58].

No Brasil, essa situação não foi diferente, para evitar a falência de usinas no país, os produtores tiveram que reduzir o preço do etanol em um momento em que o setor sofria com uma baixa demanda, o litro do álcool começou a ser comercializado a R\$1,40 valor esse abaixo do custo de produção que é de R\$1,74 [65]. No primeiro semestre de 2020 a gasolina no Brasil teve uma redução de 12,9% e o etanol hidratado uma redução de 18,3%. Além da problemática gerada pela redução do preço do petróleo bruto, o isolamento social restringiu ainda mais o uso de combustíveis renováveis [58].

Os EUA que são os maiores produtores mundiais de etanol preveem uma redução de 12% da produção de 2019 para a de 2020, onde espera-se atingir 52 bilhões de litros. No Brasil, essa redução é ainda um pouco maior, podendo chegar a 16,5% assim caindo de aproximadamente 36 para 30 bilhões de litros. A Figura 21 mostra um comparativo da produção de etanol no país norte-americano e no país sul-americano nos primeiros semestres de 2019 e 2020 [8].

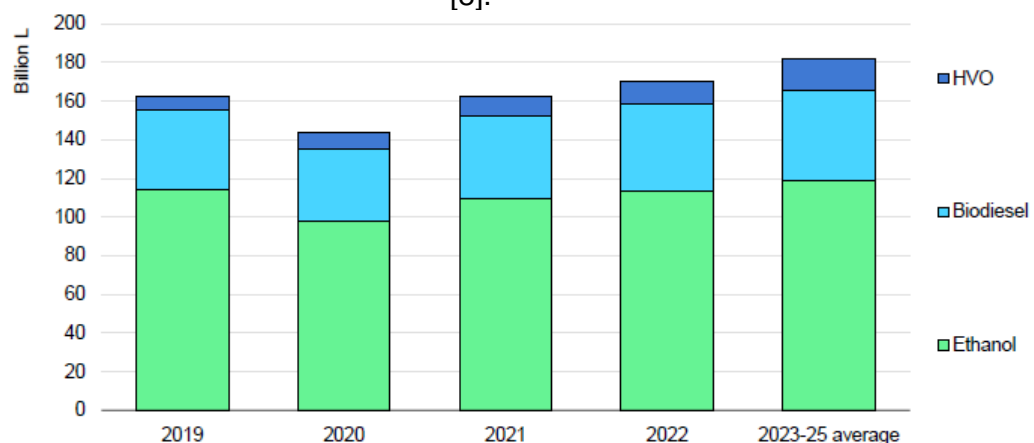
Figura 21. Produção de etanol nos EUA e no Brasil, 2019 e 2020 (bilhões de L) [8].



Segundo a Agência Internacional de Energia (IAE) se a demanda de combustíveis de transporte fóssil retomar ao patamar pré-pandemia e o apoio político nos mercados chaves, EUA e Brasil, continuar se expandindo, a produção de biocombustíveis de transporte pode vir a atingir 162 bilhões de litros em 2021, o que significaria uma retomada da curva de crescimento de produção global [8].

É esperando um crescimento da produção para os anos seguintes chegando na marca recorde de 182 milhões de litros entre os anos de 2023 a 2025. Os principais responsáveis por esse crescimento na produção são os países asiáticos e sul-americanos que passam por um período de crescimento da demanda. A Gráfico 3 mostra o valor alcançado na produção global dos biocombustíveis (etanol, biodiesel e o HVO, que se trata de um diesel obtido a partir do hidrotratamento de óleo vegetal) em 2019 e os valores previstos para os próximos anos [8, 66].

Gráfico 3. Produção global de biocombustíveis em 2019 e previsão para os próximos anos [8].



10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sociedade moderna vem sofrendo ano após ano com o aumento da degradação do meio ambiente por parte do ser humano, um dos fatores que contribuem para essa problemática são os combustíveis fósseis. As fontes de energia oriundas do petróleo, no presente momento, ainda são suficientes para suprir a necessidade energética da sociedade mundial, porém a utilização demasiada destas fontes gera um *trade-off*, onde o meio ambiente tem pago uma conta alta. Além disso, outro ponto preocupante é o crescimento contínuo da demanda energética mundial.

Observando esse cenário, avanços nas pesquisas na área dos biocombustíveis vêm sendo realizados e aprimorados para utilização destes como substitutos dos combustíveis fósseis. No presente trabalho, foram apresentados dois biocombustíveis, o etanol de primeira geração (E1G) e o etanol de segunda geração (E2G). O etanol destaca-se por ser um biocombustível a base de fonte renovável, apresentar uma boa eficiência e principalmente por gerar um menor impacto no meio ambiente. O Brasil se destaca mundialmente na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, porém algumas outras fontes de matérias primas têm sido estudadas e até mesmo implementada nas usinas já em operação no país, é o caso das usinas *flex* e usinas total *flex*, onde ambas tem utilizado o milho como matéria-prima para a produção de etanol. A busca por outras matérias primas para serem utilizadas na produção de etanol tem como uma das premissas reduzir a ociosidade operacional na entressafra de cana-de-açúcar.

As tecnologias de segunda geração têm cada vez mais se tornado atrativas para a produção de eletricidade e/ou combustível, pois com essas tecnologias é possível aproveitar a energia acumulada na biomassa. O E2G se de fato concretizar-se a nível industrial e comercial sendo viável economicamente, pode chegar a acrescentar um volume de 50% quando comparado aos valores atuais, sendo possível obter esse acréscimo sem a necessidade de expandir a área agricultável. Outro ponto positivo é a possibilidade de diminuir a demanda dos combustíveis fósseis.

Dentre as tecnologias de segunda geração, a hidrólise tem se destacado, sendo vista como imprescindível no contexto atual da sociedade moderna. A obtenção do etanol por meio de materiais lignocelulósicos (MLC) utiliza a hidrólise dos polissacarídeos da biomassa em açúcares fermentescíveis e sua subsequente fermentação. A biomassa lignocelulósica é formada pela celulose, hemicelulose e pela

lignina. Essa última tem se tornado cada vez mais atraente para a indústria, fato esse devido a grande quantidade de aplicações a qual a lignina pode ser utilizada.

Em 2020, a sociedade mundial foi acometida pela pandemia da Covid 19, a qual tem impactado vários setores de produção. Para a safra de 2020/2021 é esperado uma redução da produção global de aproximadamente 11% em relação à safra de 2019/2020. Com uma visão otimista a Agência Internacional de Energia (IAE) acredita-se que o crescimento da produção mundial de etanol retomar os valores ao período pré-pandemia, entre os anos de 2023 a 2025 atingiremos a produção recorde de 162 bilhões de litros de etanol.

Em geral, a busca por novas matérias primas para a produção de bioetanol apresentam vantagens para o setor como um todo. Mesmo que não substitua totalmente a dependência de combustíveis fósseis, o bioetanol produzido de matérias primas como o milho, mandioca, beterraba e MLC tornam-se uma alternativa como complemento nos meses de baixa produção do bioetanol de cana-de-açúcar. Com a crescente produção nacional, o Brasil reduz a quantidade de combustível importado dos EUA e esse dinheiro economizado pode ser utilizado para a modernização do setor nacional.

11.REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

1. LEITE, Rogério Cezar de Cerqueira; LEAL, Manoel Régis LV. **O biocombustível no Brasil**. Novos estudos CEBRAP, n. 78, p. 15-21, 2007.
2. RODRIGUES, Fábio de Ávila et al. **Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana**. 2007.
3. VIDIGAL, Flávio Augusto Marinho. **O protocolo de Kyoto, o mecanismo de desenvolvimento limpo e as formas de circulação dos créditos de carbono**. 2016.
4. VEIGA FILHO, A. de A.; RAMOS, Pedro. **Proálcool e evidências de concentração na produção e processamento de cana-de-açúcar**. Informações Econômicas, v. 36, n. 7, p. 48-61, 2006.
5. BNDES E CGEE. (Org.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: Bndes, 2008. 316p. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2002>. Acesso em: 24 maio 2020.
6. **Integração com usinas de cana impulsiona expectativas para etanol de milho**. Disponível em: <https://www.novacana.com/n/conteudo-patrocinado/integracao-usinas-cana-impulsiona-expectativas-etanol-milho#:~:text=“Cada%20tonelada%20de%20cana%20processada,e%20da%20tecnologia”%2C%20afirma>. Acesso em 8 de março 2021.
7. SANTOS, Iris Dias. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008.
8. **Renewables 2020 Analysis and forecast to 2025**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/renewables-2020>. Acesso em 8 de março 2021.
9. CORTEZ, Luís Augusto Barbosa (Ed.). **Proálcool 40 anos: Universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro**. Editora Blucher, 2018.
10. BARAT, Josef; NAZARETH, Paulo Buarque de. **Transporte e energia no Brasil: as repercussões da crise do petróleo**. 1984.

11. PIACENTE, Erik Augusto et al. **Perspectivas do Brasil no mercado internacional de etanol**. 2006.
12. BIODIESELBR. **PróAlcool – Programa Brasileiro de Álcool**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol>>. Acesso em: 23 mai 2020.
13. MANOCHIO, C. et al. **Ethanol from biomass: A comparative overview**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 743-755, 2017.
14. FERREIRA, Vitor Francisco; ROCHA, David Rodrigues da; SILVA, Fernando de Carvalho da. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares**. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.
15. OETTERER, Marília; D'ARCE, MARISA APARECIDA BISMARA REGITANO; SPOTO, Marta Helena Fillet. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Editora Manole Ltda, 2006.
16. MANHANI, Tatiana Monique et al. **Sacarose, suas propriedades e os novos Edulcorantes**. *Revista Brasileira Multidisciplinar*, v. 17, n. 1, p. 113-125, 2014.
17. VAN DEN WALL BAKE, J. D. et al. **Explaining the experience curve: Cost reductions of Brazilian ethanol from sugarcane**. *Biomass and bioenergy*, v. 33, n. 4, p. 644-658, 2009.
18. OLIVEIRA, Lucas Mendes et al. **ESTUDO COMPARATIVO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**. *Geoambiente on-line*, n. 19, p. 01-23 pág., 2012.
19. CHEMELLO, E. A. **Química na cozinha apresenta: o açúcar**. *Revista Eletrônica Zoom da Editora Cia da Escola*. Ano, v. 6, 2005.
20. FUGITA, Renan Augusto. **Desidratação e retificação de etanol produzido a partir da amêndoa do caroço da manga**. 2014.
21. DOS SANTOS ZANARDI, Mayara; DA COSTA JUNIOR, Esly Ferreira. **Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil**. *Revista Liberato*, v. 17, n. 27, p. 19-34, 2016.
22. NUNES, M. U. C. **Produtividade de beterraba (Beta vulgaris L.) em dois sistemas de cultivo**. Embrapa Acre-Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 1986.
23. EL BASSAM, Nasir. **Handbook of bioenergy crops: a complete reference to species, development and applications**. Routledge, 2010.

24. MARTINS, R.V. **Etanol de beterraba**. Revista Científica Inter@ciência, v.10, 16p. 2015.
25. ŠANTEK, Božidar et al. **Evaluation of energy demand and the sustainability of different bioethanol production processes from sugar beet**. Resources, Conservation and Recycling, v. 54, n. 11, p. 872-877, 2010.
26. COELHO, J. D. **Produção de mandioca: raiz, farinha e fécula**. Caderno Setorial ETENE, ano 3, n. 44, set./2018.
27. **O que fazer quando a mandioca é brava**. Disponível em: <https://foodsafetybrazil.org/o-que-fazer-quando-mandioca-e-brava/#:~:text=Naturalmente%20a%20mandioca%20possui%20compostos,po de%20causar%20danos%20à%20saúde>. Acesso em: 17 de maio 2021.
28. FAO - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA. **Produzir mais com menos – Mandioca** – informe de política, 2013.
29. VALLE, Teresa Losada; FELTRAN, Jose Carlos; CARVALHO, Cassia Regina Limonta. **Mandioca para produção de etanol**. Campinas: Portal Instituto Agrônômico, 16p, 2008.
30. CAMILI, Eloneida A.; CABELLO, Claudio. **Produção de etanol a partir de polpa de mandioca**. Energia na Agricultura, v. 27, n. 2, p. 01-19, 2012.
31. CARDONA, Carlos A.; SÁNCHEZ, Óscar J. **Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities**. Bioresource technology, v. 98, n. 12, p. 2415-2457, 2007.
32. Lee S. Ethanol from corn. In: Lee S, Speight JG, Loyalka SK, editors. **Handbook of alternative fuel**. CRC Press; p. 523, 2007.
33. MATSUOKA, Yoshihiro et al. **A single domestication for maize shown by multilocus microsatellite genotyping**. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 99, n. 9, p. 6080-6084, 2002.
34. BORTOLETTO, Aline Marques; ALCARDE, André Ricardo. **Dominante nos EUA, etanol de milho é opção, no Brasil, para safra excedente**. Piracicaba: Visão Agrícola, n. 13, p. 135-137, 2015.
35. CRUZ, José Carlos et al. **Manejo da cultura do milho**. Embrapa Milho e Sorgo-Circular Técnica (INFOTECA-E), 2006.

- 36. Perspectivas para a Agropecuária – Volume 7 – Safra 2019/2020.**
Disponível em: <https://www.conab.gov.br/perspectivas-para-a-agropecuaria>.
Acesso em 28 de fevereiro 2021.
- 37. Etanol de milho avança no Brasil.** Disponível em: Etanol de milho avança no Brasil - Revista RPAnews. Acesso em: 8 de março 2021.
- 38. GUIMARÃES, Roberta Graciela Nogueira. Análise econômica da produção de etanol pela integração do milho nas usinas flex e full no Estado do Mato Grosso. 2018**
- 39. Diagnóstico da Produção de Etanol em Mato Grosso: binômio cana-de-açúcar/milho.** Disponível em: <https://www.conab.gov.br>. Acesso em 2 de março 2021.
- 40. Relatório Anual de Sustentabilidade Safra 2019/2020.** Disponível em: <https://www.fs.agr.br/sustentabilidade/>. Acesso em: 1 de março 2021.
- 41. BENEDETTI, Omar Inacio Santos et al. Análise preliminar da produção de etanol a partir de celulose: caminhos e desafios para a produção de álcool no Rio Grande do Sul.** Embrapa Arroz e Feijão-Artigo em periódico indexado (ALICE), 2009.
- 42. SILVA, Dimas Agostinho da. Avaliação da eficiência energética em uma indústria de painéis compensado.** 2001.
- 43. MILANEZ, Artur Yabe et al. De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar: uma avaliação do potencial competitivo e sugestões de política pública.** 2015.
- 44. SILVA, Gabriela da et al. Aprendizado do etanol celulósico no Brasil o caso do projeto Dedini Hidrólise Rápida (DHR).** 2013.
- 45. CANETTIERI, Eliana Vieira et al. Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto.** 2004.
- 46. MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, LAH. Cadernos NAE/Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República-N. 2** (jan. 2004). Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2004.
- 47. CAMPBELL, Malcolm M.; SEDEROFF, Ronald R. Variation in lignin content and composition (mechanisms of control and implications for the genetic improvement of plants).** Plant physiology, v. 110, n. 1, p. 3, 1996.

48. ALVES, Joice Mariá Batista; MACRI, Rita de Cássia Vieira. **Etanol de Segunda Geração: Estudo de Materiais Lignocelulósicos e Aplicações da Lignina**. Ciência & Tecnologia, v. 5, n. 1, 2013.
49. SCHUCHARDT, Ulf; RIBEIRO, Marcelo L.; GONÇALVES, Adilson R. **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?** Química Nova, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.
50. KOMURA, Rodrigo Kenji. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica**. 2015.
51. OLIVEIRA, Davi Rabelo de. **Estudo da despolimerização da lignina obtida da fibra prensada do mesocarpo do dendê através da técnica de irradiação por micro-ondas**. 2016.
52. **Lignin as a Renewable Aromatic Resource for the Chemical Industry**. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/254833784_Lignin_as_a_Renewable_Aromatic_Resource_for_the_Chemical_Industry. Acesso em: 25 de fevereiro 2021.
53. SANTOS, M. F. R. F. **Elaboração da Technology Roadmap para Biorrefinaria de Produtos da Lignina no Brasil**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.
54. HOLLADAY, John E. et al. **Top value-added chemicals from biomass- Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin**. Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 2007.
55. Wei, H., Yingting, Y., Jingjing, G., Wenshi, Y., Junhong, T. **Lignocellulosic Biomass Valorization: production of Ethanol**. Encycl. Sustain. Technol. 3, 601–604, 2017.
56. C. R. Soccol, L. P. D. S. Vandenberghe, A. B. P. Medeiros et al., **“Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil,”** Bioresource Technology, vol. 101, no. 13, pp. 4820– 4825. 2009.
57. **Lista de Usinas de Açúcar e Etanol do Brasil por estado**. Disponível em: <https://www.novacana.com/usinas_brasil/estados>. Acesso em: 23 julho 2020
58. VIDAL, Maria de Fátima. **Produção e mercado de etanol**. 2020.
59. **International Trade and Exports: Leading the world in ethanol supply and demand**. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/exports-and-trade/>. Acesso em: 23 de fevereiro 2021.

- 60. Anual Fuel Ethanol Production U.S. and World Ethanol Production.**
Disponível em: <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/>.
Acesso em: 23 de fevereiro 2021.
- 61. Safra Mundial de Milho 2020/21 – 1º Levantamento do USDA.** Disponível em: <https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/>. Acesso em 1 de março 2021.
- 62. World of Corn 2020.** Disponível em: <https://www.worldofcorn.com/#world-corn-consumption>. Acesso em 25 de fevereiro 2021.
- 63. Safra Mundial de Milho 2019/20 – 1º Levantamento do USDA.** Disponível em: <https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/>. Acesso em 1 de março 2021
- 64. Ethanol.** Disponível em: <https://www.isosugar.org/sugarsector/ethanol>. Acesso em: 23 de fevereiro 2021.
- 65. Do etanol ao açúcar.** Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/6/9/do-etanol-ao-acucar.html>. Acesso em: 24 de fevereiro 2021.
- 66. HVO desponta como tendência para produção de diesel renovável.**
Disponível em: <https://epbr.com.br/hvo-desponta-como-tendencia-para-producao-de-diesel-renovavel/>. Acesso em: 24 de fevereiro 2021.